

# **Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften gasgetragener Partikel auf Basis der Photoemission**

**Dissertation**

**zur Erlangung des Doktorgrades der Ingenieurwissenschaften**

vorgelegt von

**Jannis Röhrbein**

geboren in Norden, Ostfriesland

genehmigt von der Fakultät für Mathematik/Informatik und  
Maschinenbau der Technischen Universität Clausthal

**Tag der mündlichen Prüfung: 11.01.2019**

Dekan

Prof. Dr. Volker Wesling

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. Jochen Strube

Betreuer

Prof. Dr. Alfred P. Weber

Gutachter

Prof. Dr. Heinz Burtscher



## **Abstract**

### **Using Aerosol Photoemission (APE) for on-line process monitoring of gas-phase particle modifications**

The surface properties of particulate materials influence various powder properties such as flowability, dispersibility, compressibility, and general chemical properties like catalytic activity. These characteristics are of significant interest for handling and characterization those materials. The surfaces of gas-borne particles can be modified in various ways: besides a chemical oxidation, a condensation process might be used to deposit material on their surfaces. If these condensation processes are to be investigated, it is essential not to change the particle environment during probing.

There are various systems to characterize particle properties such as size, morphology, and mass with different degrees between on-line and off-line measurement. However, for the characterization of surface properties of nanoparticles rather involved techniques such as electron spectroscopy (e.g. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) or MIES (Metastable Impact Electron Spectroscopy)) have to be employed. These methods suffer from limitations when it comes to (nearly) in situ measurements, i.e. analysis of the particles in the original gas environment, since the electron spectroscopy requires vacuum conditions. When, for instance, the effect of condensation on the particle surface is to be investigated, vacuum conditions will heavily affect the surface state of the particles due to (partial) evaporation. Additionally, the particle transfer from the synthesis reactor to the vacuum analysing system could lead to sampling artefacts and may be far too complex for process monitoring.

Within this work, a system is presented, which operates at ambient pressure and is based on the photoelectric effect: Singly pre-charged aerosol particles (previously classified by a DMA) are irradiated with light of different wavelengths from an adjustable monochromatic source. The photoelectric effect may remove an electron leading to uncharged particles. Since this method does not require vacuum conditions, the particles can be analysed in the process environment with a simple on-line technique. In addition, in the photoemission measurements morphological effects are taken into account using particles classified with a DMA according to their mobility, which is basically given by the particle projection area. Due to the normalization of the photoemission activity to the available surface area the apparatus used here was named Surface-Normalised Aerosol PhotoEmission Sensor (SN-APES).



There already exists extensive, interesting work about Aerosol Photoemission (APE), but the application of APE for process control and monitoring has hardly been addressed. Our approach is the usage of APE for exemplary process monitoring of the coating of titanium dioxide with nickel oxide and the diffusion of nickel into the crystal structure of titanium. For this purpose, a commercial photocatalyst (Degussa P25) was dispersed with 1 wt% nickel nitrate in an aqueous solution and spray dried with an atomizer. After drying, the aerosol passed a tube furnace at a temperature representing the process parameter to be investigated. The variation of the product properties with process temperature was analyzed with off-line methods such as TEM, XRD, FTIR, and EDX.

By employing aerosol photoemission, it was possible to observe this process on-line, which thereby allows the production of particle material with very defined properties. It was established that the change of the photo-emission behavior of the particles can be related to the surface modification. It turned out that aerosol photoemission, while technically simple, is a very powerful tool for gas phase process monitoring.

## **Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften gasgetragener Partikel auf Basis der Photoemission**

Die Oberflächeneigenschaften von partikulären Stoffsystemen beeinflussen verschiedene Pulvereigenschaften wie Fließfähigkeit, Dispergierbarkeit, Kompressibilität und allgemeine chemische Eigenschaften wie z. B. die katalytische Aktivität. Diese Eigenschaften sind von erheblichem Interesse für die Handhabung und Charakterisierung dieser Materialien. Die Oberflächen von gasgetragenen Partikeln können auf verschiedene Arten modifiziert werden: Neben einer chemischen Oxidation kann ein Kondensationsprozess verwendet werden, um Material auf ihrer Oberfläche abzulagern. Wenn diese Kondensationsprozesse untersucht werden sollen, ist es wichtig die Partikelumgebung während der Analyse nicht zu verändern. Es gibt diverse Systeme, um Partikeleigenschaften wie Größe, Morphologie und Masse in unterschiedlichen Graden zwischen Online- und Offline-Messungen zu charakterisieren. Zur Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften von Nanopartikeln müssen jedoch eher komplexe Techniken, wie Elektronenspektroskopie (z. B. XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) oder MIES (Metastable Impact Electron Spectroscopy)), verwendet werden. Diese Verfahren leiden an Einschränkungen, wenn es zur (fast) in-situ-Messung kommt, d. h. zur Analyse der Teilchen in der ursprünglichen Gasumgebung, da die Elektronenspektroskopie Vakuumbedingungen erfordert. Wenn zum Beispiel der Effekt der Kondensation auf die Partikeloberfläche untersucht werden soll, werden die Vakuumbedingungen den Oberflächenzustand der Partikel durch (teilweise) Verdampfung stark beeinflussen. Zusätzlich könnte der Partikeltransfer vom Synthesereaktor zum Vakuumanalysesystem zu Probenartefakten führen und für die Prozessüberwachung viel zu komplex sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein System entwickelt, das bei Umgebungsdruck arbeitet und auf dem photoelektrischen Effekt beruht: Einfach negativ vorgeladene Aerosolpartikel werden mit Licht verschiedener Wellenlängen aus einer einstellbaren monochromatischen Quelle bestrahlt. Der photoelektrische Effekt kann ein Elektron entfernen, was zu ungeladenen Teilchen führt. Da diese Methode keine Vakuumbedingungen benötigt, können die Partikel in der Prozessumgebung mit einer einfachen Online-Technik analysiert werden. Zusätzlich werden bei den Photoemissionsmessungen morphologische Effekte berücksichtigt, indem Partikel entsprechend ihrer Mobilität mit einem differentiell Mobilitäts-Analysator klassiert werden, was im Wesentlichen von der Partikelprojektionsfläche beeinflusst wird.

Aufgrund der Normalisierung der Photoemissionsaktivität auf die verfügbare Oberfläche wird das hier entwickelte Gerät als oberflächennormalisierter Aerosol-Photoemissions-Sensor (SN-APES) bezeichnet. Es gibt bereits zahlreiche Arbeiten über die Aerosol-Photoemission (APE), aber die Anwendung von APE für die Prozesssteuerung und -überwachung wurde bisher kaum thematisiert. Diese Arbeit zielt auf die Verwendung von APE zur Prozessüberwachung. Dies wird u. a. am Beispiel der Beschichtung von Titandioxid mit Nickeloxid und der Diffusion von Nickel in die Kristallstruktur von Titan gezeigt.

Durch den Einsatz der Aerosol-Photoemission konnte dieser Prozess online beobachtet werden, was die Herstellung von Partikelmaterial mit sehr definierten Eigenschaften ermöglichte. Es wurde festgestellt, dass die Änderung des Photoemissionsverhaltens der Partikel mit der Oberflächenmodifikation in Verbindung gebracht werden kann und es stellte sich heraus, dass die Aerosol-Photoemission, obwohl technisch einfach, ein sehr leistungsfähiges Werkzeug für die Überwachung von Gasphasenprozessen ist. Dies konnte an zahlreichen verschiedenen Prozessen zur Synthese nanoskaliger Partikel in der Gasphase gezeigt werden. Das entwickelte System ermöglichte es, die Austrittsarbeit der Partikel mit einer sehr guten Genauigkeit zu bestimmen und daraus unter anderem im Rahmen einer mehrparametrischen Partikelcharakterisierung morphologische Kenngrößen wie den Primärpartikeldurchmesser zu bestimmen.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Bestehende Verfahren zur Oberflächencharakterisierung . . . . .	5
1.2	Oberflächencharakterisierung gasgetragener Partikel . . . . .	7
1.3	Bisherige Arbeiten auf Basis der Photoemission . . . . .	11
1.4	Zusammenfassung und Einordnung dieser Arbeit . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Photoemission als Materialcharakteristikum</b>	<b>21</b>
2.1	Photoemission von Partikeln . . . . .	24
2.2	Aufladungswahrscheinlichkeit eines Partikels . . . . .	26
2.3	Einflussfaktoren der Photoemission . . . . .	28
2.4	Zusammenfassung . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Entwicklung des SN-APES Systemes</b>	<b>34</b>
3.1	Bestrahlungskammer . . . . .	35
3.1.1	Klassierung vorgeladener Partikel . . . . .	38
3.1.2	Kalibrierung der Bestrahlungskammer . . . . .	39
3.2	Mess- und Regelgrößen . . . . .	44
3.2.1	Erfassung der Partikelkonzentration . . . . .	44
3.2.2	Steuerung der Hochspannungsquellen . . . . .	46
3.2.3	Steuerung der Wellenlänge . . . . .	48
3.2.4	Steuerung der Prozesstemperaturen . . . . .	49
3.3	Definition und Bestimmung der Zielgrößen . . . . .	51
3.4	Verfälschung der Messung durch Mehrfachladungen . . . . .	52
3.5	Oberflächennormierte Messmethodik . . . . .	56
3.6	Konzeptionierung der Steuerungssoftware . . . . .	59
3.7	Systemantwort auf Betriebsparameteränderungen . . . . .	63
3.8	Stabilität und Wiederholbarkeit . . . . .	66
3.9	Thermodenuder . . . . .	67
3.10	Im Fokus stehende Partikeleigenschaften . . . . .	73
<b>4</b>	<b>Materialsensitivität</b>	<b>76</b>
4.1	Metalloxide aus Funkengenerator . . . . .	77
4.1.1	Funkengenerator als Partikelquelle . . . . .	77
4.1.2	Reduktion oxidierter Silberpartikel in der Gasphase . . . . .	81

4.2	Zersetzung von Nitraten . . . . .	84
4.2.1	Thermisch induzierte Zersetzung von Nitraten . . . . .	90
4.2.2	Geträgerte Zersetzung von Metallnitraten . . . . .	92
4.3	Übersicht über bisher gemessene Austrittsarbeiten . . . . .	97
<b>5</b>	<b>Einfluss morphologischer Änderungen</b>	<b>99</b>
5.1	Partikelgröße . . . . .	100
5.1.1	Partikelgrößenabhängige Aufladeeffizienz . . . . .	102
5.1.1.1	Vollpartikel . . . . .	102
5.1.1.2	Agglomerate . . . . .	106
5.1.2	Partikelgrößenabhängige Austrittsarbeit . . . . .	108
5.2	Abschätzung der Primärpartikelgröße durch Versinterung . . . . .	109
<b>6</b>	<b>Oberflächensensitivität</b>	<b>112</b>
6.1	Polyzyklische Kohlenwasserstoffe . . . . .	113
6.2	Thermisch induzierte Zersetzung der PAKs . . . . .	118
6.3	Benetzbarkeit von Aerosolpartikeln . . . . .	120
6.3.1	Modifikation des Messsystems . . . . .	121
6.3.2	Benetzung mit Wasser . . . . .	125
6.3.3	Benetzung mit Ethanol . . . . .	126
6.3.4	Zusammenfassung . . . . .	128
<b>7</b>	<b>Spezielle Anwendungsfälle</b>	<b>130</b>
7.1	Beobachtung eines Sinterungsvorganges von Siliciumdioxid . . . . .	131
7.2	Indirekter Nachweis der Diffusion von Nickel in Titandioxid . . . . .	136
7.2.1	Vorgehen . . . . .	136
7.2.2	Nachweis . . . . .	139
7.2.2.1	TEM + EDX . . . . .	139
7.2.2.2	FTIR . . . . .	141
7.2.2.3	XRD . . . . .	143
7.2.3	Zusammenfassung . . . . .	143
7.3	Oberflächen- versus Bulk-Photoemission . . . . .	145
<b>8</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>148</b>
<b>A</b>	<b>Verzeichnisse</b>	<b>150</b>
A.1	Literaturverzeichnis . . . . .	151
A.2	Abbildungsverzeichnis . . . . .	164
A.3	Diagrammverzeichnis . . . . .	166

A.4	Tabellenverzeichnis . . . . .	170
<b>B</b>	<b>Anhang</b>	<b>171</b>
B.1	Kalibrierung der Bestrahlungskammer . . . . .	172
B.2	Oxidation von Eisenpartikeln . . . . .	173
B.3	Zersetzung von Metallnitraten . . . . .	174
B.3.1	Kupfer . . . . .	174
B.3.2	Chrom . . . . .	176
B.3.3	Abhängigkeit der Zersetzung von der Reaktortemperatur . . . . .	177
B.3.4	Abhängigkeit der Zersetzung von der Verweilzeit . . . . .	178
B.4	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .	179
B.4.1	Naphthalin . . . . .	179
B.4.2	Perylen . . . . .	180
B.4.3	Zimtsäuremethylester . . . . .	181
B.5	Adsorbate . . . . .	182
B.6	Daten verwendeter Geräte . . . . .	184
B.6.1	Atomizer . . . . .	184
B.6.2	SN-APES-DMA . . . . .	185
B.6.3	TEM-Sampler . . . . .	186







---

# 1 Einleitung

Bei der Herstellung neuartiger funktionaler Materialien existiert das Bestreben nach einer stetigen Verkleinerung der Strukturgröße. Bereits 1959 legte Richard Feynman mit seinem Vortrag »*There's Plenty of Room at the Bottom*« wichtige Grundlagen zur heutigen Nanotechnologie. Wichtige Kernpunkte waren die grundlegende Idee der Miniaturisierung von Strukturen und die damit verbundene Erhöhung der strukturellen Komplexität und somit einhergehend auch des Funktionsumfanges. Am besten lässt sich diese Idee an der Entwicklung von integrierten Schaltungen und insbesondere ihrer Strukturauflösung zeigen. So wurde 1959 der erste IC *Integrated Circuit* zum Patent angemeldet Noyce (1961). Durch die drastische Verkleinerung der Bauelemente insbesondere durch die Halbleitertechnik gelang es, verschiedenen Funktionsgruppen auf einem Siliciumwafer herzustellen. Somit wurde es möglich, mehrere Transistoren und Halbleiterbauteile zu einer neuen funktionellen Einheit auf kleinstem Raum zusammenzufügen. Allgemein wird von nanoskaligen Materialien gesprochen, wenn diese in Bezug zu ihrer Größe in mindestens einer Dimension kleiner als 100 Nanometer sind. Somit gelten auch sehr dünne, aber entsprechend lange Fasern als nanoskalig, wenn ihre Durchmesser kleiner als 100 Nanometer sind, auch wenn ihre Länge unter Umständen im mehrstelligen Mikrometerbereich liegen mag. Selbiges gilt auch für Plättchen, deren Dicke weniger als 100 Nanometer beträgt. Im Folgenden soll daher der Begriff *Partikel* für eine sehr kleine, zusammenhängende Menge eines Materials genutzt werden. Die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten begründen sich zum Teil dadurch, dass eine Verkleinerung der Ausdehnung des Materials seine Eigenschaften ab einer bestimmten Größe verändern kann (Qian et al., 2012).

Dieser Effekt kann am einfachsten an handelsüblicher Stahlwolle gezeigt werden: Gilt Stahl gemeinhin als nicht brennbar, lässt sich Stahlwolle entzünden. Durch die sehr feinen Stahlfäden ist nun ausreichend viel Material direkt exponiert, sodass es bei geeigneter Wärmezufuhr oxidiert und dies sogar exotherm, sodass die Reaktion ohne weitere Energiezufuhr von außen weiter läuft. Die verfügbare Oberfläche von Materialien ist also eine maßgebende Größe, wenn es z. B. um Reaktionen geht, die auf der Oberfläche stattfinden. Ein Beispiel hierfür wäre die Heterogenkatalyse, welche eine katalysierte Reaktion auf einer Katalysatoroberfläche beschreibt, die in einem anderen Aggregatzustand vorliegt als die Edukte und Produkte. Auch hier wird schnell klar, dass eine Erhöhung der Oberfläche prinzipiell direkt zu einer größeren Anzahl möglicher Reaktionsstellen führt und somit zu einer massen- oder volumenbezogen höheren Umsatzrate des Katalysators. Neben der reinen Verfügbarkeit an Oberfläche spielen jedoch noch weitere Eigenschaften, wie der

Zustand der Oberfläche an sich, eine große Rolle. Dies beschränkt sich nicht nur auf die Katalyse sondern betrifft auch das generelle Verhalten von partikulären Stoffsystemen.

Wird die Ausdehnung des Materials noch weiter verkleinert, kann es zum Auftreten des sogenannten *quantum confinement effects* kommen. Dieser Quanteneffekt zeigt sich als eine Änderung der elektronischen und optischen Eigenschaften (Qian et al., 2012), wenn das Partikel eine hinreichend kleine Größe aufweist. Für Metalle ist dies üblicherweise kleiner als 10 nm, für Halbleiter reicht dies bis 50 nm (Wise, 2000). Nimmt die Größe der Nanostruktur ab, vergrößert sich die Bandlücke. Zusätzlich führt diese Verkleinerung dazu, dass die Energiezustände der Elektronen zunehmend diskrete Zustände annehmen und nicht mehr über ein kontinuierliches Spektrum verteilt sind, wie bei entsprechend großen Festkörpern. Dieser Effekt verändert z. B. die optischen Eigenschaften der Partikel, so konnten spektroskopische Untersuchungen an derartig kleinen Partikel eine deutliche Blauverschiebung des Absorptionsspektrums zeigen (Takagahara and Takeda, 1992).

Nanoskalige Materialien bieten neben dem eingangs erwähnten Vorteil der großen exponierten Oberfläche weitere interessante Eigenschaften. So können z. B. optische Eigenschaften von Nanopartikeln über ihre Größe und Größenverteilung beeinflusst und bei exakter Prozesskontrolle der Herstellung auch kontrolliert eingestellt werden. Durch eine definierte Größe der Partikel kann z. B. die Wechselwirkung mit Licht insofern beeinflusst werden, als dass die Partikel nur Licht in definierten Wellenlängenbereichen absorbieren und somit eine kolloidale Lösung desselben Materials je nach Partikelgröße eine andere Farbe besitzen kann (Eustis and El-Sayed, 2006).

Die hohe Oberfläche von z. B.  $\text{LiCoO}_2$ -Partikeln kann auch die Energiedichte von Batterien und Akkumulatoren verbessern (Sun et al., 1996), wobei die Herstellungsmethoden für derartige Produkte verschieden sind. So kann das Material in der Flüssigphase (Sun et al., 1996) oder mittels Gasphasenprozess z. B. der Flammensprühpyrolyse (Jang et al., 2004) synthetisiert werden. Letzteres ermöglicht aufgrund des kontinuierlichen Prozesses eine direkte Prozesssteuerung bzw. Einflussnahme auf Produkteigenschaften, da die Prozessparameter nahezu in Echtzeit verändert werden können und z. B. Flammentemperaturen einen direkten Einfluss auf die Produkteigenschaften besitzen. Da bereits kleinste Änderungen der Synthese einen sehr großen Einfluss auf Produkteigenschaften besitzen können (Alivisatos, 1996), ist neben einer stabilen Prozessführung auch eine on-line-Charakterisierung der Produkteigenschaften von Interesse.

Partikel lassen sich in der Gasphase über verschiedene Wege synthetisieren (Hahn, 1997), wobei die eigentliche Herstellung häufig einem bottom-up-Prozess folgt wie z. B. der

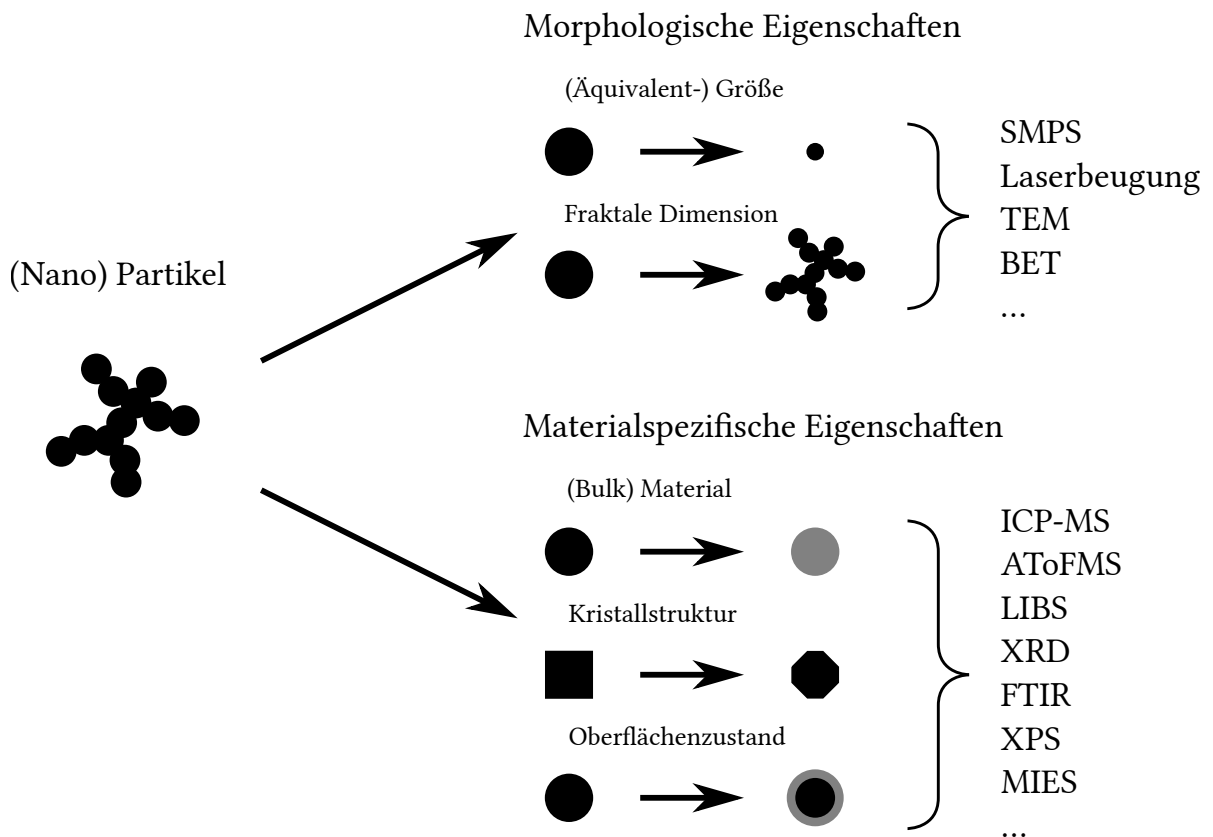


Abbildung 1: Übersicht und Einordnung ausgewählter bestehender Methoden zur Charakterisierung von Partikeln in Bezug auf verschiedene Merkmale.

Flammen- oder Sprühsynthese. Es kann auch z. B. mittels Funkenablation auch aus einem bereits vorhandenen Bulk-Material (dem Elektrodenmaterial) nanoskaliges Material gewonnen werden (Tabrizi et al., 2008). All diese Gasphasenprozesse sind jedoch kontinuierlicher Natur, d. h. dass unter veränderbaren Prozessbedingungen jeweils kontinuierlich neues Material entsteht und sich eine Veränderung von Prozessparametern direkt am Ende der Synthese nach (üblicherweise) nur wenigen Sekunden im Produkt bemerkbar macht.

Somit spielen neben den morphologischen Eigenschaften der Partikel, wie die Partikelgröße, auch die chemischen Eigenschaften, wie z. B. die genaue chemische Zusammensetzung, sowie die physikalischen Eigenschaften, wie die Kristallstruktur der Partikel, eine wichtige Rolle in Bezug auf spätere Materialeigenschaften. Eine Auswahl möglicher Eigenschaften (nanoskaliger) Partikel ist in Abbildung 1 gegeben. Diese Liste soll einen Überblick über wichtige Partikeleigenschaften geben und gleichzeitig den Umfang einer Charakterisierung von Partikelmaterien deutlich machen. Für die beiden Hauptkategorien sind jeweils ausgewählte Messverfahren gegeben, welche sich wahlweise zur Charakterisierung von Formeigenschaften oder Materialeigenschaften eignen.

Es ist erkennbar, dass partikuläre bzw. disperse Materialien eine Vielzahl von Eigenschaften aufweisen, die maßgebend für ihre späteren Pulvereigenschaften und damit auch ihren Verwendungszweck sind. Wird die Synthese betrachtet, so ergibt sich der Wunsch, diese Eigenschaften möglichst genau und direkt während der Herstellung beschreiben zu können. Je nach Partikeleigenschaft (z.B. Morphologie, wie Äquivalentdurchmesser) existieren bereits zahlreiche, mitunter sehr leistungsfähige Systeme (Winklmayr et al., 1991). Wird hingegen die Charakterisierung der Partikeloberfläche betrachtet, so fällt auf, dass die Verfügbarkeit von prozessbegleitenden On-line Messmethoden hier deutlich geringer ist, wie in den folgenden Kapiteln diskutiert wird.

## 1.1 Bestehende Verfahren zur Oberflächencharakterisierung

Grundsätzlich lässt sich die Materialzusammensetzung von Oberflächen über eine spektroskopische Betrachtung von emittierten Elektronen analysieren. Arbeitsprinzip der Elektronenspektroskopie ist die Erfassung der Energie von Elektronen, die aus einer Festkörperfläche nach vorheriger Anregung (z.B. durch Bestrahlung mit Photonen definierter Wellenlänge) aus den (üblicherweise) äußeren Schalen der Atome des zu analysierenden Materials emittiert wurden. Hierbei wird der Begriff *Elektronenspektroskopie* meist als Oberbegriff für verschiedene Verfahren verwendet, die sich jedoch oftmals in einem Punkt gleichen: Die Energie der emittierten Elektronen wird erfasst und spektroskopisch dargestellt, also die Häufigkeit über ein Spektrum, in diesem Fall der kinetischen Energie der Elektronen. Für die Emission der Elektronen ist ihre Anregung mittels Energie notwendig. Je nach Verfahren werden dazu Elektronen (*Primärelektronen*), Röntgenstrahlung oder kurzwellige UV-Strahlung verwendet. Die Energie der hierdurch emittierten Elektronen wird im Anschluss bestimmt. Diese Verfahren arbeiten gänzlich zerstörungsfrei, sodass sie auch für empfindliche oder nicht ersetzbare Proben, wie z. B. in der Forensik, häufig Verwendung finden.

Ein hieraus abgeleitetes Verfahren ist die *Auger-Elektronen-Spektroskopie*, bei der die durch Bestrahlung mit Elektronen emittierten Auger-Elektronen erfasst und ihre Energie bestimmt wird. Durch die Erzeugung und anschließende Rekombination eines Elektron-Loch-Paares werden für das jeweilige Element (bzw. dessen Ordnungszahl) Elektronen mit charakteristischen Energieniveaus emittiert. Prinzipbedingt ist die Eindringtiefe der anregenden Elektronen sehr gering, bis sie mit einem Atom interagieren. Somit ist bei geeigneter Fokussierung des Elektronenstrahls eine sehr hohe laterale Auflösung und eine sehr geringe Eindringtiefe möglich. Dieses Verfahren eignet sich gut, um die Oberflächeneigenschaften in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung zu analysieren.

Eine weitere Möglichkeit der Anregung besteht in der Nutzung von Röntgenstrahlung, wie sie bei der *Röntgenphotoelektronenspektroskopie* Einsatz findet. Durch die hohe Energie der Strahlung kann ein Elektron aus dem Festkörper herausgelöst werden. Die Bindungsenergie dieses Elektrons, welche aus der kinetischen Energie bestimmt werden kann, ist charakteristisch für das Atomorbital (bzw. die Energieposition des Elektrons in der elektronischen Bandstruktur), aus welchem das Elektron stammt. Eine statistische Auswertung mehrerer Elektronen lässt dann über ihre spektroskopische Darstellung eine Zuordnung des jeweiligen Materials zu. Dies bedeutet, dass eine bestimmte Häufigkeit verschiedener Bindungsenergien spezifisch für ein Material ist.

Als weitere Möglichkeit der Anregung sei hier die *Metastable Ion Induced Electron Spectroscopy* (MIES) erwähnt. Dieses Verfahren verwendet angeregte Ionen (Helium), welche auf die zu analysierende Materialoberfläche geschossen werden und durch die Kollision mit dieser interagieren. Hierbei werden ebenfalls Elektronen emittiert, welche über ihre spektroskopische Analyse Aussagen über die Materialzusammensetzung oder den Bindungszustand der Oberflächenatome ermöglichen. Durch die Verwendung von (vergleichsweise) großen Energieträgern (Ionen) ist die Eindringtiefe praktisch null, da sie direkt mit der ersten Lage der Oberfläche wechselwirken.

Der grundsätzliche Unterschied der emittierten Auger-Elektronen von den durch Röntgenstrahlung emittierten Photoelektronen ist, dass erstere stets dieselbe Energie besitzen, wohingegen die Photoelektronen je nach Energie der anregenden Strahlung eine verschieden große Energie besitzen. Die Gemeinsamkeit all dieser Methoden besteht darin, dass jeweils die Energie der emittierten Elektronen spektroskopisch bestimmt wird. Hierfür ist es notwendig, diese Elektronen ohne Energieverlust einem geeigneten Sensor zuzuführen. Um dies zu erreichen dürfen sie nicht mit weiterem Material, wie z.B. Gasmolekülen, wechselwirken. Würde die Analyse unter atmosphärischen Bedingungen geschehen, dann würde dies, statistisch betrachtet, bereits geschehen, wenn ein Elektron näherungsweise die *mittlere freie Weglänge* zurückgelegt hat. Diese beträgt für die Umgebungsatmosphäre wenige hundert Nanometer. Der Sensor müsste folglich bis auf wenige Nanometer an die zu analysierende Oberfläche gefahren werden, um die emittierten Elektronen repräsentativ erfassen zu können. Um die freie Weglänge zu erhöhen, werden diese Analyseverfahren allesamt im Hochvakuum durchgeführt. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass die emittierten Elektronen zum Detektor gelangen können, ohne vorher mit Gasmolekülen zu kollidieren.

Die Verwendung von Hochvakuum macht jedoch sowohl den apparativen Aufbau als auch die Probenvorbereitung kompliziert. So muss der Aufbau vakuumfest sein und ist daher entsprechend schwer, auch muss das zu analysierende Material an sich vakuumfest sein, also über keinen Dampfdruck verfügen, wie es beispielsweise bei Flüssigkeiten oder mit Flüssigkeiten benetztem Material der Fall wäre. Auch schränkt die Notwendigkeit eines Hochvakuums die dynamische Probenanalyse ein, da das Probematerial zunächst in ein Vakuum überführt werden muss. Eine einfache on-line- oder in-line-Messung entfällt hiermit.

Alternativ zu den elektronenspektroskopischen Verfahren lassen sich auch laserspektroskopische Verfahren verwenden. Hierbei ist das Energieniveau der anregenden und emittierten Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes. Bei der *laserinduzierten Fluores-*

zenz wird das Material mit Licht einer definierten und eng verteilten Wellenlänge aus einem Laser bestrahlt. Entspricht die Wellenlänge des Lasers dem Absorptionsbereich des Materials, so resultiert aus der Anregung eine Fluoreszenz. Diese kann z. B. mittels eines Photomultipliers oder einer CCD-Kamera erfasst werden. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die Anregungsfrequenz exakt auf das zu analysierende Material abgestimmt werden muss. Technisch bedingt bedeutet dies sowohl eine genaue Kenntnis über das nachzuweisende Material sowie dessen Absorptions- und Fluoreszenzwellenlänge als auch die Verfügbarkeit einer geeigneten Laserquelle (Hugenschmidt, 2007). Soll das Verfahren oberflächenspezifisch eingesetzt werden, ist zudem darauf zu achten, dass sich Kern- und Hüllmaterial in ihren Fluoreszenzeigenschaften hinreichend unterscheiden.

Eine weitere Methode besteht darin, das Material lokal mittels Laser-Ablation zu verdampfen und in ein Plasma zu überführen. Bei der Relaxation der angeregten und ionisierten Atome und Moleküle wird Licht materialspezifischer Wellenlängen emittiert. Dieses wird mittels Spektrometer aufgezeichnet und ausgewertet. So lassen sich einfach Aussagen über die Materialzusammensetzung machen. Aufgrund der einfachen Anwendbarkeit und des geringen apparativen Aufwands werden diese Geräte häufig als portable Handgeräte z. B. auf Wertstoffhöfen zur schnellen Materialanalyse eingesetzt (Noll et al., 2018).

## 1.2 Oberflächencharakterisierung gasgetragener Partikel

Sollen gasgetragene Partikel in Bezug auf ihre Oberflächeneigenschaften untersucht werden, stellt sich bei den elektronenspektroskopischen Methoden die Problematik der Gasumgebung. Üblicherweise werden die zu analysierenden Partikel hierfür auf einem Substrat abgeschieden und dann in einem entsprechenden Hochvakuum analysiert (Qi et al., 2006). Dies kann parallel zu weiteren Untersuchungen z. B. in einem Transmissions- oder Rasterelektronenmikroskop erfolgen, da in der Routinemessstechnik die chemischen Eigenschaften von Partikeln üblicherweise außerhalb des Entstehungsprozesses und nach einer Abscheidung derselben untersucht werden. Hierzu wird auf ein Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) mit energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX) oder die Massenspektrometrie (MS) zurückgegriffen. Die Abscheidung bringt jedoch einige Nachteile mit sich: Zunächst erfolgt die Messung zwangsläufig nicht mehr in Echtzeit oder on-line zum Prozess, sondern muss off-line und entsprechend der Probevorbereitung zeitversetzt erfolgen. Zudem findet keine Messung am Kollektiv statt, sondern je nach Verfahren an ausgesuchten Partikeln, sodass es zu Resultaten kommen kann, die eine (statistisch bedingte) sehr große Messunsicherheit aufweisen. Zuletzt bringt das notwendige Vakuum Probleme mit sich, insbesondere in Bezug auf mögliche Adsorbate, die aufgrund des geringen Dr-

ckes wieder desorbieren, da die Analyse nicht unter den eigentlichen Prozessbedingungen stattfindet.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Partikel in eine für das jeweilige Analyseverfahren geeignete Umgebung zu überführen. Dies geschieht üblicherweise mittels aerodynamischer Fokussierung in einen Vakuumbereich. So lassen sich Partikel aus einer Umgebungsatmosphäre direkt in ein System überführen, welches z.B. eine Röntgenphotonen-spektroskopie (Mysak et al., 2010) ermöglicht. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch ebenfalls die Überführung in ein Vakuum, in diesem Fall 0,005 Torr, ca.  $7 \cdot 10^{-6}$  Bar.

Als weiteres Analyseverfahren für die Zusammensetzung kleinster Mengen an Material bietet sich die Massenspektrometrie an. Hierbei wird das Material in ein Plasma überführt, sodass es sich in einzelne Ionen zerlegt, welche über ihre Atommasse bestimmt werden. Eingesetzt für Aerosole werden die Partikel zunächst ebenfalls vereinzelt und in ein Vakuum überführt. Zur gleichzeitigen Erfassung der Partikelgröße lässt sich die Aerodynamische Fokussierung auch mit einem *Time-of-Flight*-Spektrometer verbinden. Daraus resultiert ein *Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer* (AToFMS) (Drewnick et al., 2005, Gard et al., 1997). Hiermit ist die parallele Erfassung von Partikelgröße und atomarer Zusammensetzung möglich. Nachteilig ist hierbei jedoch ebenfalls die notwendige Überführung in ein Vakuum, sodass ebenfalls keine Analyse der Partikel in ihrer Umgebung möglich ist und die Desorption von Adsorbaten ein Problem darstellen könnte. Zudem ist keine Auflösung der Oberfläche möglich, da die Partikel als Ganzes in ihrer atomaren Zusammensetzung analysiert werden.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Verwendung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (*Laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS)) für die on-line-Analyse von Aerosolen. Hierbei wird das Aerosol mittels Laser-Impuls angeregt und in ein Plasma überführt. Die hierbei entstehende Strahlung kann spektroskopisch nach materialspezifischen Peaks analysiert werden (Radziemski et al., 1983). Hierfür ist je nach Verfahren eine entsprechende Partikelmasse bzw. Partikelgröße notwendig. Diese konnte jedoch durch die Weiterentwicklung der Technologie und Auflösung stetig verringert werden von ursprünglich 10  $\mu\text{m}$  (Radziemski et al., 1983) auf 175 nm (Hahn and Lunden, 2000) und sogar  $\geq 100$  nm (Carranza et al., 2001). Grundsätzliche Probleme des Verfahrens entstehen aus der Inhomogenität der Partikel (Radziemski et al., 1983) und der Gaszusammensetzung, wobei beides durch Anwendung von Korrekturfunktionen und Erhöhung der Auflösung entsprechend reduziert werden konnte (Carranza et al., 2001). Selbiges gilt auch für die notwendige Analysemasse bzw. Partikelkonzentration. Stellte dies anfangs noch ein Problem bei der Analyse von Umweltaerosolen dar (Cremers and Radziemski, 1983), konnte das LIBS



Verfahren später auch zur Analyse von Umweltaerosolen eingesetzt werden (Carranza et al., 2001).

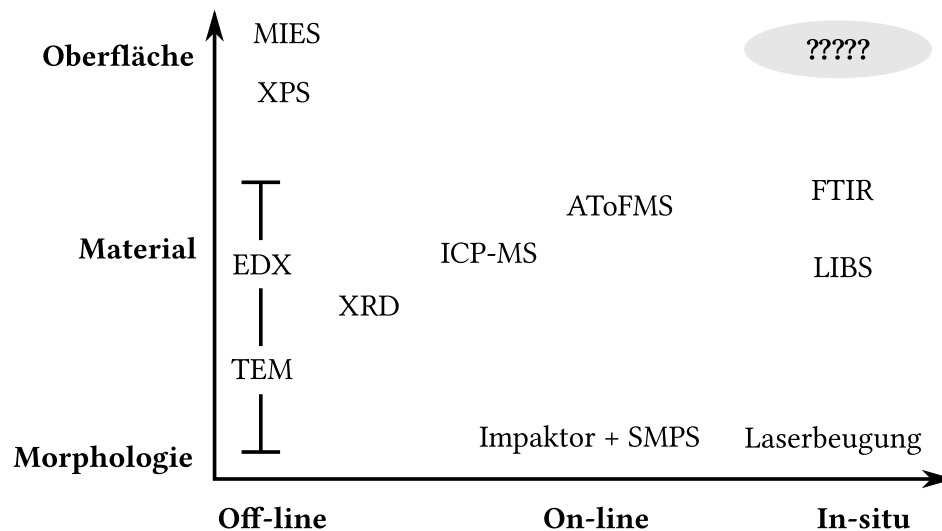


Abbildung 2: Übersicht und Einordnung ausgewählter bestehender Methoden zur Charakterisierung von Partikeln in Bezug auf verschiedene Merkmale.

Zusammengefasst lässt sich die Elektronenspektroskopie zwar sehr oberflächensensitiv einsetzen, jedoch macht das Verfahren die Verwendung eines Vakuums notwendig, sodass es hier hinsichtlich der Analyse von Adsorbaten eingeschränkt ist. Die Massenspektrometrie ermöglicht zwar eine sehr hochaufgelöste Analyse der Partikelzusammensetzung und, gekoppelt mit der Flugzeitspektroskopie, auch eine partikelgrößenabhängige Bestimmung der Zusammensetzung. Aber genau wie die laserinduzierte Plasmaspektroskopie sind beide Verfahren nur geeignet, die gesamte Partikelzusammensetzung zu erfassen und lassen sich nicht auf Oberflächeneigenschaften beschränken. Hierbei ist die MS prinzipbedingt besser für sehr kleiner Partikel geeignet, während für LIBS größere Partikel in höherer Konzentration zu bevorzugen sind. Eine oberflächensensitive Methode für kleinste Partikel in einer Gasatmosphäre existiert in dieser Form bisher noch nicht.

Wird zusätzlich die Möglichkeit der prozessbegleitenden Verwendung des jeweiligen Messsystemes berücksichtigt, so lassen sich die verschiedenen Methoden grob in Off-line-, On-line- und In-situ-Verfahren einordnen. Eine Übersicht ist in Abbildung 2 gegeben. Es fällt auf, dass die elektronenspektroskopischen Verfahren meist off-line stattfinden müssen, da die Probe jeweils in ein Vakuum überführt werden muss. Dies kann zwar vereinzelt durch eine geschickte Anordnung auch on-line erfolgen, wie bspw. im vorgestellten AToFMS System, jedoch erfordert auch dieses eine Vakuumumgebung der Partikel, sodass keine In-situ Untersuchung möglich ist. Der Bereich der prozessbegleitenden In-situ Oberflächenanalyse

ist bisher noch kaum thematisiert worden und daher der anvisierte Arbeitsbereich des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Systems.

### 1.3 Bisherige Arbeiten auf Basis der Photoemission

Die Aerosol-Photoemission bietet die Möglichkeit, insbesondere Veränderungen von Oberflächeneigenschaften gasgetragener Partikel direkt in der Gasphase zu untersuchen. So konnten Burtscher et al. (1984) Unterschiede im Aufladungsverhalten für kontaminierte und unkontaminierte Gold- und Silberpartikel zeigen, oder es konnten unter Zuhilfenahme verschiedener Anregungswellenlängen auch materialspezifische Unterschiede gezeigt werden (Fendel and Schmidt-Ott, 1994, Matter et al., 1995). Ebenfalls konnte Müller et al. (1991) zeigen, dass sich durch die Oxidation der Partikeloberfläche das Photoemissionsverhalten verändert. Interessant wird dieses Prinzip auch für die Feststellung von Adsorbaten auf Partikeloberflächen (Burtscher, 1992, Fendel and Schmidt-Ott, 1995, Niessner, 1984, 1986) oder z. B. bei Niessner and Walendzik (1989) zur Analyse von Zigarettenrauch oder bei der Betrachtung katalytischer Vorgänge an gasgetragenen Katalysatorpartikeln (Weber et al., 1999).

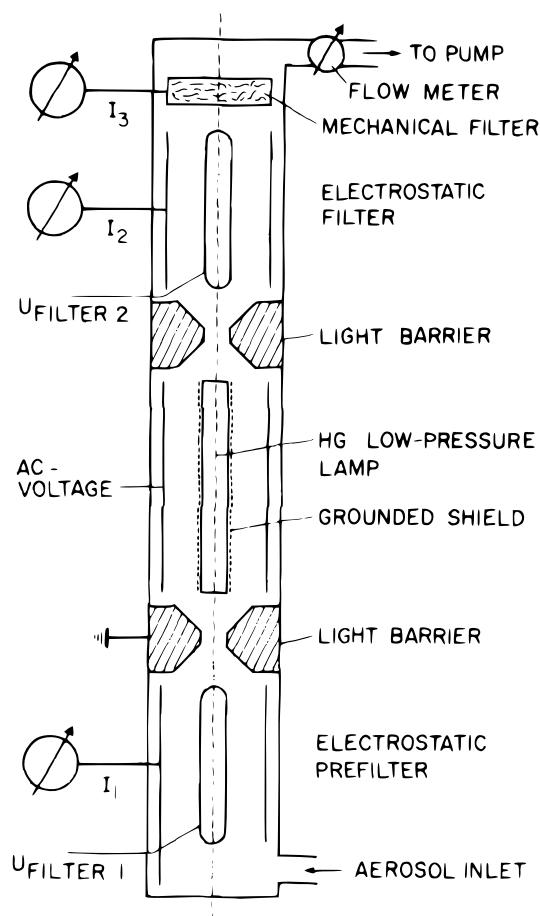


Abbildung 3: Aerosol Feinstaubsensor auf Basis der Photoemission. Abbildung ist entnommen aus Burtscher et al. (1982).

Grundsätzlich lassen sich für die Vorgehensweise der Aerosol-Photoemission einige Kernpunkte festmachen: gasgetragene Partikel werden auf einen bekannten Ladungszustand gebracht und anschließend Licht im UV-Bereich ausgesetzt (Schmidt-Ott and Siegmann, 1978). Hierbei kann die Ausgangsladung der Aerosolpartikel verschiedenartig sein: es ist möglich, neutrale Partikel mittels UV-Licht aufzuladen und den entstehenden Photonenstrom über ein Elektrometer zu messen, wie in Abbildung 3 dargestellt (Burtscher et al., 1982, 1984). Im Rahmen dieser Arbeiten wurden Partikel erzeugt, danach mittels Elektroabscheider sämtliche geladenen Partikel abgeschieden und die neutralen Partikel mittels UV-Licht aus einer Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt. Anschließend wurden die geladenen Partikel mittels Elektrometer detektiert, sodass es nicht möglich war, die Gesamtpartikelkonzentration einschließlich der nicht geladenen Partikel zu messen. Aufgrund dieser Tatsache sind die erhaltenen Werte für die Ausbeute auch nur in relativen Einheiten gegeben.

Eine weitere Möglichkeit, die geladenen Partikel zu detektieren, ist die Verwendung eines differentiellen Mobilitätsanalysators (DMA, Funktionsweise nach Knutson and Whitby (1975)), wie von Jung et al. (1988) gezeigt wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Partikel hergestellt, neutralisiert und mittels DMA klassiert, sodass im Wesentlichen nur noch ein mobilitätsäquivalenter Partikeldurchmesser vorherrschend war. Der Partikelstrom wurde im Anschluss erneut neutralisiert, um im Wesentlichen ungeladene Partikel zu erhalten, was bei den kleinen klassierten Partikeldurchmessern unter Annahme einer Boltzmann-Ladungsverteilung annehmbar ist. Im Anschluss wurde das Aerosol einer Beleuchtungskammer mit Quecksilber-Niederdrucklampe zugeführt. Diese Lampen erzeugen eine sehr starke UV-Strahlung mit einem sehr ausgeprägten Wellenlängenpeak bei  $\lambda = 4,9\text{ eV}$  und sind daher als näherungsweise monochromatisch anzunehmen. Im Anschluss an die Bestrahlungskammer wurden die Partikel erneut mit einem DMA nach ihrer Mobilität klassiert und es konnten hiermit durch die UV-Bestrahlung hervorgerufene Mehrfachladungen aufgezeigt werden.

Alleine der Vergleich dieser beiden Vorgehensweisen zeigt die vielfältigen Möglichkeiten der Aerosol-Photoemission: wurde in den von Burtscher et. al. durchgeführten Arbeiten eine sehr geringe Bestrahlungsintensität verwendet, damit eine Mehrfachaufladung unwahrscheinlich und somit vernachlässigbar war, so zeigten die Versuche von Jung et. al., dass bei stärkerer Strahlungsintensität durchaus mit erheblichen Mehrfachladungen zu rechnen ist. Je nach eingesetztem Verfahren ist es also sehr wichtig, eine genaue Kenntnis über das Auftreten von Mehrfachaufladungen im Aerosol-Photoemissionsprozess zu besitzen. Technisch kann die Aufladung der Partikel nach der Art der Beleuchtungsquelle unterschieden werden: So lassen sich wahlweise monochromatische Lichtquellen

wie Quecksilberdampflampen (Burtscher et al., 1982) oder Excimer-Laser (Matter et al., 1995) bzw. Excimer-Lampen nutzen, oder es können polychromatische Lichtquellen (z. B. Wasserstoff- oder Deuterium-Lampen) mittels Monochromator in Licht geringer spektraler Dispersion zerlegt werden (Burtscher et al., 1984). Hierbei unterscheidet sich die Intensität des zur Verfügung stehenden Lichtes ganz erheblich.

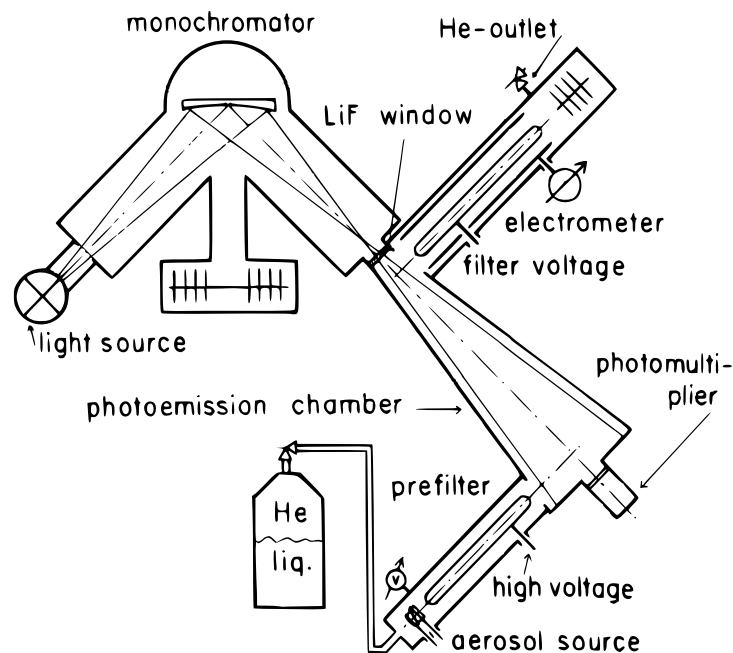


Abbildung 4: Aerosol-Photoemission mittels monochromatischer Lichtquelle. Abbildung ist entnommen aus Burtscher et al. (1984).

Ein großer Vorteil der einstellbaren Lichtquelle ist die Möglichkeit, durch die Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen die Austrittsarbeit des Materials zu bestimmen (Müller et al., 1988). Somit kann versucht werden, materialspezifische Kenngrößen zu erhalten und daraus ggf. Rückschlüsse auf das Material an sich zu ziehen. Dies kann wie bei Müller et. al. durch die Verwendung eines Monochromators erfolgen, wobei der Aufbau derselbe ist wie bei Burtscher (Burtscher et al., 1984) (dargestellt in Abbildung 4), oder unter Verwendung mehrere Excimer-Laser, wodurch jedoch eine sehr starke Aufladung einschließlich Mehrfachaufladungen erreicht wird, sodass keine eindeutige Ausbeute mehr ermittelt werden konnte (Matter et al., 1995). Zu dieser Arbeit ist zu bemerken, dass das Verfahren erstmalig während einer Reaktion eingesetzt wurde und die mittlere photoinduzierte Partikelladung prozessbegleitend gemessen und über den Prozessparameter Temperatur aufgetragen wurde. So konnte gezeigt werden, dass sich die Photoemission als in-line-Messverfahren für eine Prozessüberwachung prinzipiell eignet.

Ähnliches konnte auch von Schmidt-Ott (1988) gezeigt werden: Die Entwicklung des Agglomerat-Radius für Silberpartikel während der Versinterung entsprach demselben Verlauf der photoelektrischen Aktivität über die Versinterungstemperatur. Es war somit möglich, das Verfahren *in situ* einzusetzen. Als weitere Anwendungsmöglichkeit zeigt Burtcher (1992) die Messung von Emissionen von Benzin- und Dieselmotoren durch die Photoaufladung. Hierbei wurde eine anzahlkonzentrationsäquivalente Messung durchgeführt und kein Schwerpunkt auf die Charakterisierung der Abgase in Bezug auf Adsorbate oder Kondensate gelegt. Die Methode der Photoemission dient hier im Wesentlichen der kontrollierten Aufladung neutraler Partikel, um diese danach mittels Elektrometer erfassen zu können. Dasselbe Prinzip findet auch in Burtscher et al. (1982) Anwendung, wo ebenfalls eine Quecksilber-Niederdrucklampe Verwendung findet (Abbildung 3).

Eine weitere Möglichkeit der Photoemission ist, lediglich die entstehenden Photoelektronen zu nutzen. So schlägt Grob vor, die gezielt durch Photoemission aus einem bekannten Material erzeugten Photoelektronen zur Aufladung eines Aerosols zu verwenden (Grob et al., 2013, Maisels et al., 2000). Hierbei wird das Material selber nicht dem UV-Licht ausgesetzt, sondern lediglich ein Carbon-Stab, aus welchem die Photoelektronen austreten und sich dann entweder über die Ionisation von Gasmolekülen oder direkt mit den Aerosolpartikeln vereinen und sie somit aufladen. Der Auflader wird als Alternative zur Korona-Aufladung genannt.

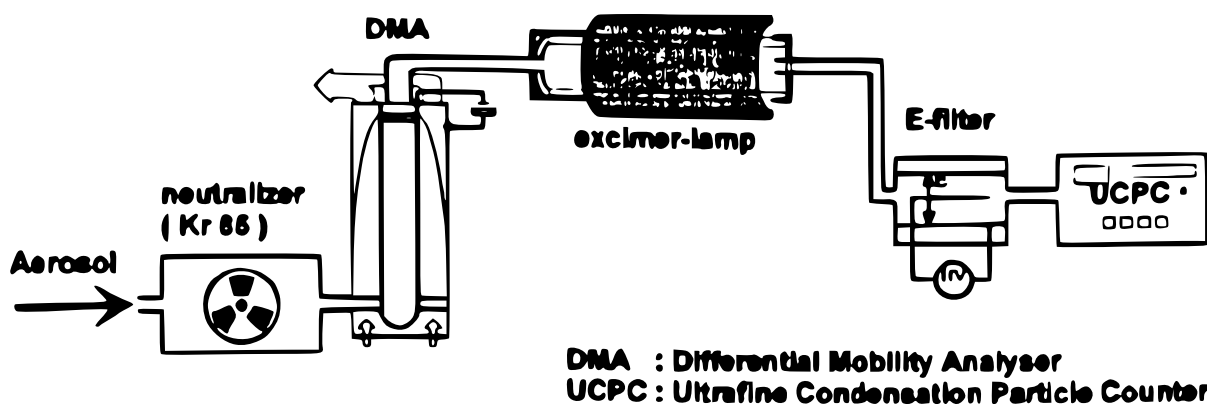


Abbildung 5: Aerosol-Photoemission mittels UV-Lampe veränderbarer Intensität aber konstanter mittlere Wellenlänge. Abbildung ist entnommen aus Kirsch et al. (1996).

Ein weiteres Anwendungsfeld der Photoemission folgt aus der Kopplung der Photoaufladung sowie der Erfassung der aufgeladenen Partikel bzw. dessen Ladung mittels *Faraday Cup Electrometer* (FCE): Über einen in einem faradayschen Käfig angebrachten Filter

kann der abfließende Strom infolge der Abscheidung geladener Partikel bestimmt werden. Dieses Verfahren stellt Burtscher (Burtscher, 1992) für die Abgasanalytik von Verbrennungsmotoren vor. Hierbei erfolgt zunächst die Abscheidung sämtlicher geladener Partikel aus dem Aerosolstrom durch einen Elektroabscheider und im Anschluss die Aufladung der Partikel durch eine Quecksilber-Niederdrucklampe mit einer vorherrschenden Wellenlänge. Es wird gezeigt, dass eine thermische Vorbehandlung der Partikel einen großen Einfluss auf die Austrittsarbeit besitzt. Als weiterer Punkt wird der Zusammenhang der Konzentration polyzyklisch aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs, engl. PAH) und ihr Einfluss auf die Photoemission gezeigt: Am Beispiel der unvollständigen Verbrennung und des CO-Anteils im Verbrennungsgas wird ein eindeutiger Zusammenhang zur Steigerung der Photoemission und somit zur Konzentration der PAKs gezeigt.

Die Photoemission lässt sich auch zur materialelektiven Aufladung nutzen. Wie bereits gezeigt, hängt die Photoemission stark vom Partikelmaterial ab und lässt sich durch Adsorbate noch weiter beeinflussen. Die von Kirsch (2000) vorgestellte Arbeit zielt darauf ab, mittels der photoinduzierten Aufladung Partikelmaterial in einem Differentiellen Mobilitäts Analysator (DMA) nach Oberflächenbeschaffenheit (durch die Photoaufladung an sich) und Morphologie (durch die elektrische Mobilität der nun geladenen Partikel im DMA) zu trennen (Kirsch and Schmidt-Ott, 1998). Hierfür wird ein DMA vorgestellt, welcher zur Aufladung der Partikel aus einem Zylinder aus lichtdurchlässigem Quarzglas besteht und von außen mittels UV-Lampen bestrahlt werden kann. Die Wellenlänge ist bedingt durch die UV-Lampe konstant, jedoch wurde die Intensität der Lampe veränderbar gestaltet, sodass je nach Material Mehrfachladungen ausgeschlossen bzw. überhaupt erst Ladungen erzeugt werden können (Kirsch et al., 1996).

Eine weitere Anwendung fand die Photoemission von Partikeln zur Charakterisierung der Emissionen bei Vulkanausbrüchen (Ammann et al., 1990). So konnten Korrelationen zwischen der Vulkanaktivität und der Photoemissionseigenschaften der Partikel gefunden werden. Zur genaueren Untersuchung wurde das Photosignal von der Partikelkonzentration entkoppelt, indem der Probestrom zunächst durch einen Elektroabscheider geleitet wurde und sämtliche geladenen Partikel entfernt und danach in zwei Ströme aufgeteilt wurden. Hiervon wurde der erste Teilstrom mittels Korona-Auflader aufgeladen, sodass ein mittels Elektrometer messbares Signal erhalten wurde, welches direkt proportional zur Partikelkonzentration multipliziert mit der Partikeloberfläche war. Der zweite Strom wurde mittels Photoaufladung aufgeladen, sodass ein Strom erhalten wurde, welcher proportional zur Photoaktivität integriert über die Partikeloberfläche war. Durch die Division beider Signale ließ sich ein Signal gewinnen, welches proportional zur Änderung der Partikeleigenschaften in Bezug zu ihrer Photoemission war, nicht aber von der Änderung der

Partikelkonzentration an sich beeinflusst wurde (Ammann and Burtscher, 1990). Mit dieser robusten Messmethodik war es möglich, direkt vor Ort zu messen. Das selbe Prinzip fand bei Bukowiecki et al. (2002) Anwendung, zur schnellen Analyse von Umweltaerosolen aus Verbrennungsprozessen.

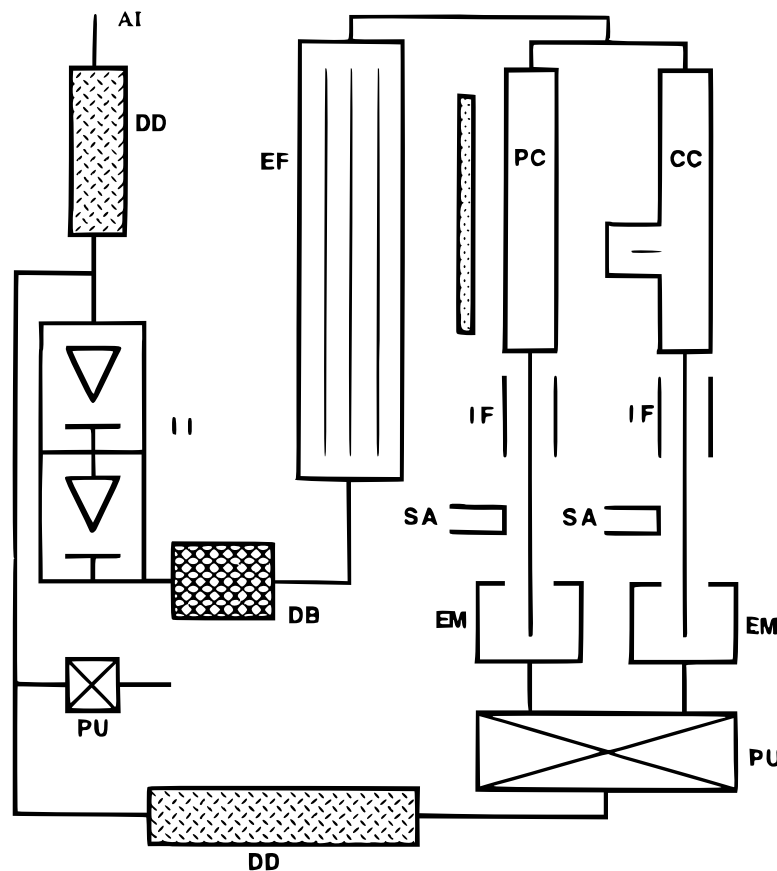


Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau des Systems zur parallelen Erfassung der Photoemission sowie der Diffusionsaufladung. Hierbei sind AI: Aerosoleinlass, DD: Diffusionstrockner, II: Vorklassierungsimpaktor, DB: Diffusionsbatterie, EF: Elektroabscheider, PC: Photoauflader, CC: Corona-Auflader, IF: Ionenabscheider, SA: Probehalter, EM: Elektrometer, PU: Pumpe. Abbildung ist entnommen aus Ammann and Burtscher (1990).

Der Aufbau von Zhou (Zhou and Zachariah, 2012) (Abbildung 7) ähnelt der Idee von Jung (Jung et al., 1988). Hierbei wird ein neutrales Aerosol mittels UV-Licht veränderbarer Wellenlänge bestrahlt und die Aufladungswahrscheinlichkeit bestimmt, indem mittels nachgeschaltetem DMA die geladenen Partikel erfasst werden. Während Jung die Anzahl der Ladungen für ähnlich große Partikel aus der Mobilität abgeleitet hat, beschränkt sich Zhou auf die Bestimmung der einfachen Aufladung. Die Wahrscheinlichkeit wird über die Gesamtkonzentration bestimmt, indem das Aerosol zusätzlich mittels Neutralisator



neutralisiert wird und so über die Annahme einer Boltzmann-Ladungsverteilung auf die Gesamtkonzentration geschlossen werden kann.

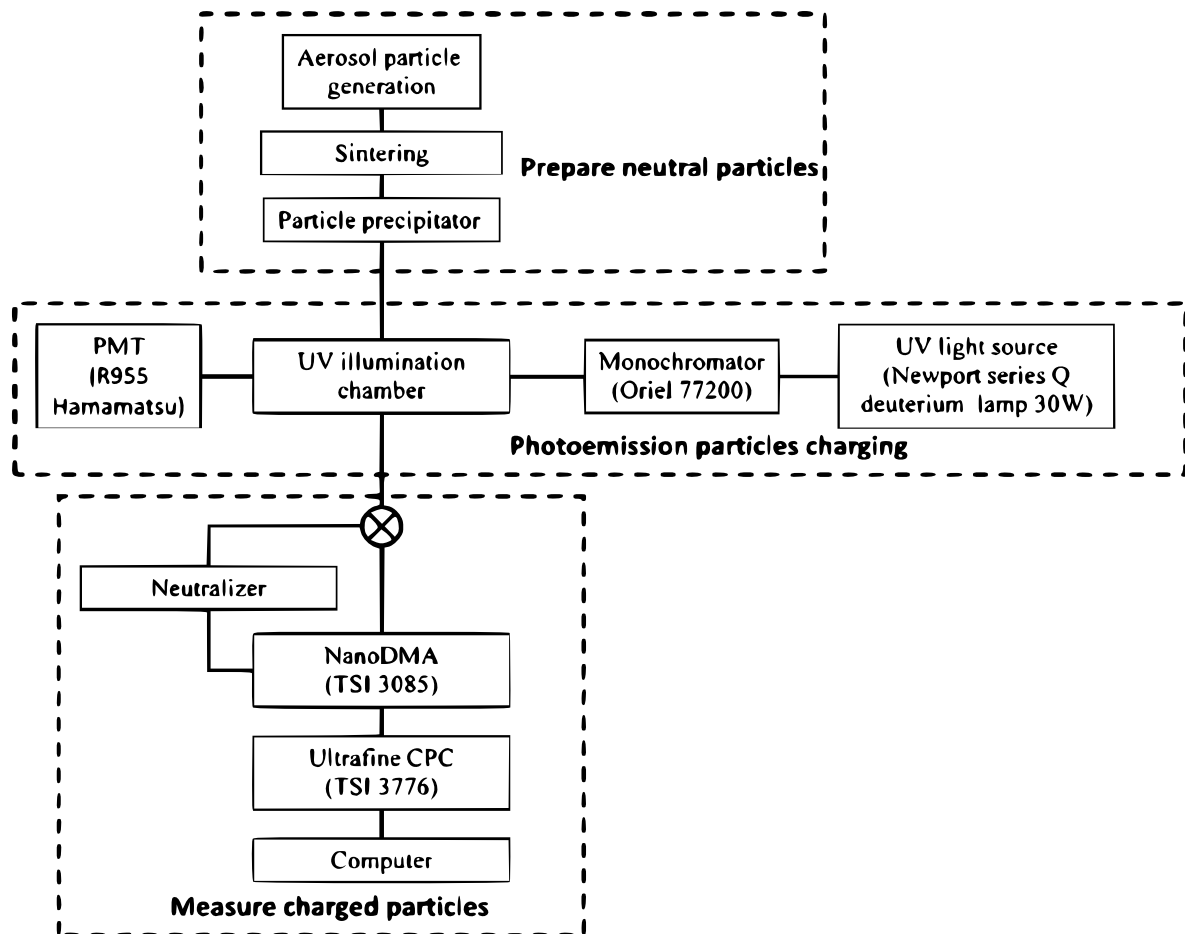


Abbildung 7: Aufbau zur Bestimmung der konzentrations-abhängigen Photoausbeute. Abbildung ist entnommen aus Zhou and Zachariah (2012).

### 1.4 Zusammenfassung und Einordnung dieser Arbeit

Werden die bisherigen Arbeiten aus Kapitel 1.3 zusammengefasst, so lassen sich die Auflademechanismen grob in zwei Kategorien einordnen: die Nutzung einer konstanten Wellenlänge oder die Möglichkeit, verschiedene Wellenlängen zu verwenden, wobei hierbei wahlweise Excimer-Laser eine begrenzte Anzahl an verschiedenen Wellenlängen zur Verfügung stellen oder ein Monochromator eine breitbandige Lichtquelle in monochromatisches Licht zerlegt. Ein Vorteil der Excimer-Laser bzw. Excimer-Lampen ist hierbei ihre hohe Leistung, der Vorteil des Monochromators ist die Möglichkeit, die Wellenlänge des Lichtes in einem großen Bereich sehr genau einzustellen, allerdings gepaart mit dem Nachteil der geringeren Intensität.

Wird die Umgebung der Partikel betrachtet, so lassen sich die Vorarbeiten ebenfalls in zwei Kategorien teilen: Arbeiten die in hochreinen Gasen stattfanden und jene, die die Umgebungsatmosphäre nutzten. Wird der Einsatzzweck des Systems betrachtet, so wurden in den vorhergehenden Arbeiten oftmals sehr definierte Partikelsysteme als Referenzmaterial verwendet. So wurde hoher Aufwand betrieben, möglichst reine Partikel herzustellen und ihr Aufladeverhalten zu erfassen (Burtscher et al., 1984). Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit unterscheidet sich hiervon grundlegend, da das Messverfahren nicht auf fein justierte Referenzpartikel angewendet werden soll, sondern unter allgemeinen Bedingungen am Beispiel von Reaktionen in der Gasphase. Diese sollen unter normaler Umgebungsluft durchgeführt werden, sodass ein Schwerpunkt auf Metalloxiden und nicht auf reinen Metallen liegt. Es zeigte sich, dass diese, obgleich sie in oxidischer Form keine Metalle mehr im eigentlichen Sinne darstellen, dennoch gut geeignet sind, um mittels Photoemission aufgeladen zu werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, verschiedenste Reaktionen mithilfe der Aerosol-Photoemission zu charakterisieren und den Nachweis zu erbringen, dass sich die Photoemissionseigenschaften bzw. deren relative Änderung in Einklang mit reaktionsbedingten Materialänderungen bringen lassen. Für die Oxidation von Metalloberflächen wurde dies bereits gezeigt (Burtscher et al., 1984), genauso wie für die Anlagerung von Kohlenstoff in Folge einer katalytischen Umsetzung (Weber et al., 1999) oder die Anlagerung von Adsorbaten in Form polyzyklischer Kohlenwasserstoffe (Niessner, 1984). Ebenfalls konnten Änderungen des Photoemissionsverhaltens durch die Formveränderung der Partikel in Folge von Versinterung gezeigt werden (Schmidt-Ott, 1988, Zhou and Zachariah, 2012).

Aufgrund der hohen Sensitivität der Photoemissionseigenschaften ist dieses Materialcharakteristikum gut geeignet, als Grundlage für ein möglichst hochauflösendes Messsystem

zu dienen. Gekoppelt mit dem Vorteil, in der Gasphase die Partikelladung gasgetragener Partikel infolge der Photoemission quasi als materialabhängigen Signalstrom zu nutzen. Im Rahmen dieser Arbeit sollen neben chemischen Reaktionen an Partikeln, wie der thermisch induzierten Zersetzung von Nitraten zu Oxiden, auch weitergehende Effekte, wie beispielsweise die geträgerte Zersetzung von Nitraten auf verschiedenartigen gasgetragenen Trägerstrukturen, untersucht werden.

Das System wird im Rahmen des Projektes *On-line materialspezifische Oberflächencharakterisierung von gasgetragenen Partikeln* als Teilprojekt des MPaC (*Multiparameter Partikel Charakterisierung*) entwickelt. Hierbei steht die Anwendung als prozessbegleitende Multiparameter-Messtechnik im Vordergrund, d.h. es werden neben dem hier entwickelten System noch weitere unterschiedliche Messverfahren entwickelt und erprobt mit der Zielsetzung, gemeinsame Messungen an Partikelsynthesen durchzuführen. Hierbei stellt dieses System eine Möglichkeit zur Verfügung, on-line Informationen zur Oberfläche der Partikel zu erhalten, wobei sich die anderen Messverfahren auf morphologische oder generelle chemische Eigenschaften konzentrieren. Die parallele Erfassung dieser Informationen soll neue Erkenntnisse zur Partikelsynthese liefern und ist weitergehend in Kapitel 7.1 diskutiert.

Das im Rahmen dieser Arbeit angestrebte System findet sich so bisher noch nicht. Einerseits soll eine möglichst präzise Messung der Oberflächeneigenschaften, also auch der Austrittsarbeit, möglich sein, andererseits soll auf einen komplexen Aufbau verzichtet werden, um ein robustes Messsystem zu schaffen. Die Überlegung geht daher in die Richtung, zur Photoaufladung eine UV-Quelle mit Monochromator zu nutzen und die Partikelkonzentrationen mittels Kondensationspartikelzähler zu erfassen, da dieser im Gegensatz zu einem Faraday-Cup-Elektrometer eine deutlich höhere Auflösung bietet und somit auch problemlos Konzentrationen unterhalb von 1000 Partikeln pro Kubikzentimeter erfassen kann. Um die Partikel möglichst exakt zu erfassen, bietet es sich an, beide zu ermittelnde Zielgrößen direkt messbar zu machen. Bei der Photoemission an Partikeln ist dies die Anzahl an Partikeln, welche ihre Ladung durch die Photoemission verändert haben, und die Gesamtanzahl aller Partikel. Dieser Ansatz wurde u. a. auch von Burtscher und Schmidt-Ott (Burtscher and Schmidt-Ott, 1986) und Reuter-Hack (Reuter-Hack et al., 2009) verfolgt und soll hier aufgegriffen werden. Anstelle von zwei CPCs (Reuter-Hack) stand im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur ein einziger CPC (Burtscher und Schmidt-Ott) zur Verfügung, dafür soll der gesamte Aufbau automatisiert werden, um einen großen Bereich möglicher Parameterfelder computergestützt abfahren zu können.

Das im Rahmen dieser Arbeit angepeilte System verwendet somit einen spektroskopischen Ansatz auf der Bestrahlungsseite (indem die Wellenlänge der Strahlung mittels Monochromator variiert werden kann) und nicht auf der Emissionsseite, wie es bei den elektronenspektroskopischen Verfahren der Fall ist. Die Aufladungswahrscheinlichkeit soll aus der genauen Erfassung der Gesamtpartikelkonzentration und der Konzentration der Partikel, welche mit der Strahlung wechselgewirkt haben, erfasst werden. Die alleinige Veränderung der Partikelgrößenverteilung des Aerosols (z. B. als Folge von Syntheseschritten) soll nicht zu einer Verfälschung der Messung führen, sodass Oberflächeneinflüsse von Größeneinflüssen getrennt werden können (siehe hierzu Kapitel 3.5).

Hieraus resultiert die Projektbezeichnung ***S**urface **N**ormalised **A**erosol **P**hotoemission **S**pectroscopy* kurz SN-APES.

---

## 2 Photoemission als Materialcharakteristikum

Grundsätzlich beschreibt der *photoelektrische Effekt* drei mögliche Interaktionen von Photonen mit Materie: Der äußere photoelektrische Effekt (auch Photoemission genannt) bezeichnet das Herauslösen von Elektronen aus Festkörpern. Die Photoionisation hingegen beschreibt allgemein die Ionisation von einzelnen Atomen oder Molekülen. Der innere photoelektrische Effekt zerfällt seinerseits in zwei unterscheidbare Fälle: der Photoleitung, wie sie in Photodioden genutzt wird, und dem photoelektrischen Effekt, wie er in Solarzellen Verwendung findet. Beide Fälle treten jedoch nur in Halbleitern auf. Die Photoionisation betrifft lediglich einzelne Atome oder Moleküle, jedoch keine Cluster, Partikel oder Feststoffe aus mehreren Millionen Atomen.

Der äußere photoelektrische Effekt beschreibt das Herauslösen von Elektronen aus Materie, üblicherweise aus Metallen oder Halbleitern in der Bulkphase, also als lateral ausgedehnter Atomverbund. Bereits 1886 zeigte Hertz in seiner Veröffentlichung *Über den Einfluss des ultravioletten Lichts auf die elektrische Entladung*, dass ultraviolettes Licht einen Einfluss auf seine Versuchsanordnung besitzt, in welcher er die Funkenstrecke einer Entladung bestimmt hat. Später konnte Hallwachs zeigen, dass es möglich ist, Metallplatten durch die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht elektrostatisch zu laden, und bewies 1888 somit erstmals den photoelektrischen Effekt. Auf Grundlage dieser Arbeiten formulierte Albert Einstein 1905 die Grundgleichung für den Photoeffekt, wofür er 1921 den Nobelpreis für Physik erhielt.

$$\hbar \cdot \nu = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v^2 + \phi_0 \quad (2.1)$$

Hierbei beschreibt  $\hbar \cdot \nu$  die Energie des Photons der anregenden Strahlung. Ebenfalls neu war die Betrachtungsweise eines einzelnen Lichtquants, welche Einstein von Planck übernahm.  $\frac{1}{2} \cdot m_e \cdot v^2$  beschreibt die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons, welches freigesetzt wird.  $\phi_0$  beschreibt die Austrittsarbeit, welche überwunden werden muss, um ein Photoelektron aus dem Material zu emittieren. Dies bedeutet, dass die anregende Strahlung mindestens die Energie der Austrittsarbeit besitzen muss. Dieses Prinzip skizzierte Spicer 1963 (Wooten, 1972) in einem einfachen Modell bestehend aus drei Schritten, welches in Abbildung 8 (links) gezeigt ist und sich wie folgt aufbaut:

1. Absorption eines Photons durch das Material des Festkörpers und Anregung eines Elektrons bedingt durch  $\hbar \cdot \nu \geq \phi_0$
2. Bewegung des Elektrons zur Oberfläche des Festkörpers

### 3. Überwindung der Potenzialbarriere und Flucht des Elektrons vom Festkörper

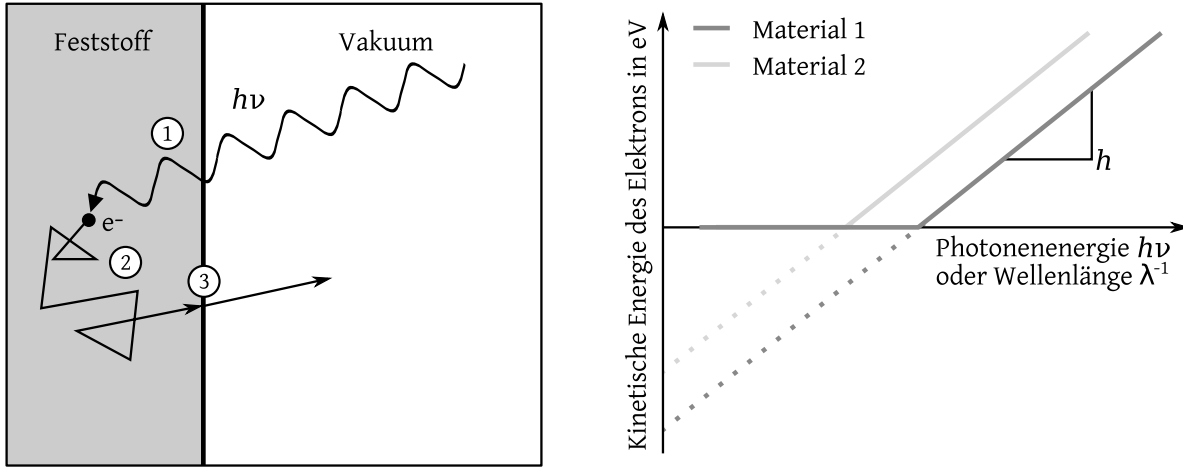


Abbildung 8: Prinzipieller Vorgang der Photoemission nach Spicer (links) und Abhängigkeit der kinetischen Energie des freigesetzten Elektrons von der Wellenlänge der anregenden Strahlung (rechts).

Um die materialspezifische Austrittsarbeit  $\phi_0$  zu bestimmen, bietet es sich an, das Material im Vakuum mit monochromatischem Licht zu bestrahlen, sodass die Energien der anregenden Photonen veränderbar sind, aber eng beieinander liegen. Wird die Energie der Photonen erhöht, kommt es zur Photoemission des Materials, sobald die Austrittsarbeit erreicht bzw. überschritten ist. Die kinetische Energie der herausgeschlagenen Photonen entspricht nun genau dem Betrag der Photonenenergie abzüglich der Austrittsarbeit und kann z. B. über die Gegenfeldmethode messtechnisch erfasst werden. Das Prinzip der Gegenfeldmethode besteht darin, dass zusätzlich zwischen Material und Elektrode ein elektrisches Feld angelegt wird, welches die herausgeschlagenen Elektronen überwinden müssen, um zur Elektrode gelangen zu können und dort z. B. mittels Elektrometer erfasst zu werden. Wird die Elektronenenergie gegenüber der Frequenz aufgetragen (Abbildung 8, rechts), so entspricht die Steigung dieser Kurve dem Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$ .

Die Photoemission pro einfallendem Photon unterliegt jedoch einer Wahrscheinlichkeit. Dies bedeutet, dass nicht automatisch jedes einfallende Photon auch ein Elektron aus dem Material herauslöst, sobald seine Energie größer als die Austrittsarbeit des Materials ist. Stattdessen lässt sich dieses Verhalten über die sogenannte *Quantenausbeute* beschreiben. Fowler beschreibt 1931 die systematische Abhängigkeit der Quantenausbeute von Material und Temperatur (Fowler, 1931). Sei  $Y_{PE}$  die Wahrscheinlichkeit, dass ein absorbiertes Photon zur Emission eines Elektrons führe, dann gilt

$$\log \left( \frac{Y_{PE}}{T^2} \right) = B + f \left( \frac{\hbar \nu - \phi}{k_B T} \right) \quad (2.2)$$

---

wobei  $B$  eine von  $T$  und  $\nu$  unabhängige Konstante ist und die Funktion  $f$  bekannt ist. Die Darstellung von  $\log(Y_{PE}/T^2)$  über  $(\hbar\nu - \phi/k_B T)$  wird als *Fowler-Plot* bezeichnet. Hiermit ist es möglich, Daten an Gleichung 2.2 anzufitten, um somit die Austrittsarbeit zu bestimmen. Dies findet Anwendung, um Messdaten bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen, um daraus die Austrittsarbeit bei einer Temperatur von 0 K zu bestimmen. Bedingt durch die temperaturbasierte Messung wird diese Austrittsarbeit als *Thermoionische Austrittsarbeit* bezeichnet.

In der Nähe der Austrittsarbeit, d.h.  $(\hbar\nu - \phi) \leq \approx 1,5 \text{ eV}$ , lässt sich die Quantenausbeute für eine makroskopische Fläche wie folgt beschreiben

$$Y_{PE}(\hbar\nu) = c(\hbar\nu - \phi)^m \quad (2.3)$$

hierbei ist  $c$  eine Photoelektrische Konstante und  $m$  eine Materialkonstante, welche üblicherweise als  $m = 2$  für Metalle angenommen wird. Die Gleichung 2.3 wird als *Fowler-Nordheim-Gleichung* bezeichnet und ist auch für Partikel (Burtscher et al., 1982) und sogar Cluster (Halder and Kresin, 2015) anwendbar.

Die Photoemission findet in der unmittelbaren Nähe des Materials zur Oberfläche hin statt (schematisch dargestellt in Abb. 8). Dies ist im Wesentlichen bedingt durch die Eindringtiefe der anregenden Strahlung, jedoch auch durch die Austrittstiefe der Photoelektronen. Grundsätzlich muss zunächst die Strahlung in den Festkörper eindringen, dort mit ihm wechselwirken und das entstehende Photoelektron muss aus dem Festkörper wieder austreten. Für die Eindringtiefe lässt sich der Photoemissionsquerschnitt des jeweiligen Materials zu Rate ziehen, für die Austrittstiefe gilt die inelastische mittlere freie Weglänge eines Elektrons in einem Festkörper. Beide Kenngrößen verhalten sich nach dem Lambert-Beerschen Gesetz, zeigen also eine exponentielle Abhängigkeit mit der Tiefe (Berndt and Görlich, 1963). Die Eindringtiefe liegt üblicherweise im Bereich mehrerer  $\mu\text{m}$ , während die Austrittstiefe der Elektronen nur wenige nm beträgt.

Wird also aus eben diesen beiden Kenngrößen eine Art effektive Eindringtiefe gebildet, also eine Tiefe aus der Materialeigenschaften zur Photoemission beitragen, so liegt diese üblicherweise im Bereich von 10 Nanometern. Maßgebend ist folglich nur die Austrittstiefe der Elektronen. Die Photoemission ist somit ein sehr oberflächensensitives Verfahren, jedoch ist die Eindringtiefe (also die Tiefe, aus der Materialinformationen erhalten werden) größer als z. B. bei *MIES* (Harada et al., 1997).

## 2.1 Photoemission von Partikeln

Die Photoemission von gasgetragener Partikeln unterscheidet sich von der bisher betrachteten Photoemission von ausgedehnten Festkörpern im Vakuum. Bedingt durch die Partikelgröße und die Gasatmosphäre treten Effekte auf, die im Folgenden kurz diskutiert werden sollen.

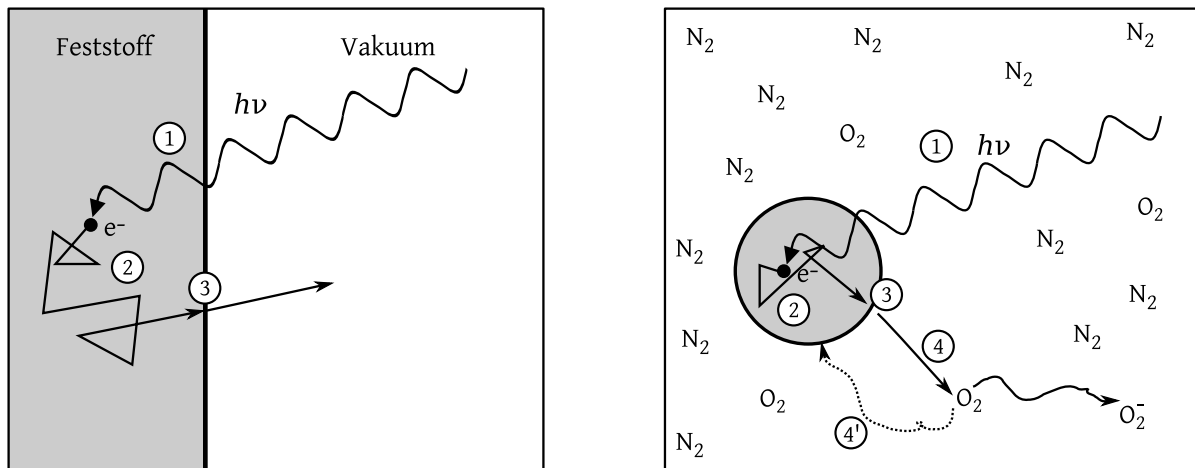


Abbildung 9: Prinzipieller Vorgang der Photoemission nach Spicer (links) und übertragen auf ein gasgetragenes Partikel nach Burtscher (rechts).

Basierend auf dem dreistufigen Modell von Spicer (Wooten, 1972), dargestellt in Abbildung 9 links, lässt sich die Erklärung des Prinzips der Photoemission auch auf gasgetragene Partikel anwenden (Abbildung 9, rechts), sofern es modifiziert und um eine weitere Stufe erweitert wird. Nach Burtscher et al. (1982) sei:

### (1) *Anregung eines Elektrons durch die Absorption eines Photons*

Im Gegensatz zur Photoemission lateral ausgedehnter Festkörper unterliegt die Absorption bei gasgetragenen Partikeln der statistischen Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel von einem Photon getroffen wird. Dies hängt mit der Photonenstromdichte und somit letztendlich mit der Bestrahlungsintensität und der Bestrahlungsdauer zusammen. Ein weiterer Einflussfaktor ist bedingt durch die effektive Wechselwirkungsfläche auch die Partikelgeometrie. Für sehr kleine Partikel konnte eine übermäßig starke Quantenausbeute gezeigt werden (Schleicher et al., 1993, Schmidt-Ott et al., 1980). Im Rahmen dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Absorption unabhängig von der Wellenlänge ist, bzw. aufgrund des schmalen Bereiches der eingesetzten Wellenlänge zu vernachlässigen ist.



### (2) Bewegung des Elektrons zur Oberfläche und Überwindung der Potenzialbarriere

Um das Partikel verlassen zu können, muss die kinetische Energie  $\hbar \nu$  des Elektrons mindestens der Austrittsarbeit  $\phi$  entsprechen, nach der Fowler-Nordheim Gleichung  $Y_{PE} = c(\hbar \nu - \phi)^m$  (Gl. 2.3) lässt sich hiermit die Emissionswahrscheinlichkeit beschreiben. Die Konstante  $c$  unterscheidet sich jedoch bei Partikeln von der der ausgedehnten Oberfläche, unter anderem, da die Flucht des Elektrons vom Partikel in sämtliche Richtungen möglich ist und nicht nur senkrecht zur Oberfläche. Die Potenzialbarriere folgt aus der Änderung des Potentials in der Grenzschicht zwischen dem Vakuum und dem Festkörper (Jennings et al., 1988), eine nähere Betrachtung folgt durch Makov et al. (1988). Gilt die Annahme, dass die Photoemissionsrate steigt infolge kleiner werdender Partikel aufgrund der verbesserten Fluchtwahrscheinlichkeit (Burtscher et al., 1982, Jiang et al., 2007, Schmidt-Ott et al., 1980), so zeigt sich bei kleineren Partikeln dennoch eine Zunahme der Austrittsarbeit infolge der Bildladung und des Coulomb-Potentials (Wood, 1981).

### (3) Überwindung des Coulomb-Potentials und der Bildladung

Sobald das Elektron das Partikel verlassen hat, besitzt dieses eine positive Ladung (unter der Annahme, dass es vorher neutral geladen war). Hierdurch wird die notwendige Energie zur Flucht des Elektrons erhöht. Zudem besitzt die Bildladung geometriebedingt einen anderen Einfluss als in der Ebene. Wood zeigt unter Verwendung des Coulomb- und Bildpotentials eine Verschiebung der Austrittsarbeit für metallische, kugelförmige Partikel (Wood, 1981) mit einer definierten Anzahl  $p$  an Elementarladungen und dem Partikelradius  $R$

$$\phi = \phi_0 + \underbrace{\frac{e^2 (p+1)}{4 \pi \varepsilon_0 R}}_{1^*} - \underbrace{\frac{5}{8} \frac{e^2}{4 \pi \varepsilon_0 R}}_{2^*} \quad (2.4)$$

Hierbei beschreibt der erste Term  $1^*$  den Einfluss des Coulomb-Potentials und der zweite Term  $2^*$  den des Bildpotentials. Diese beiden Terme erweitern den Wert der Austrittsarbeit für die ebene Fläche  $\phi_0$ . Durch die Zunahme dieser der Flucht des Elektrons gegen wirkenden Kräfte lässt sich eine maximale Ladungszahl eines Partikels abschätzen für den Fall, dass  $\phi = \hbar \nu$

$$p_{\max} = \frac{\hbar \nu - \phi_0}{e^2} 4 \pi \varepsilon_0 R + \frac{5}{8} \quad (2.5)$$

Somit ist die maximale Ladungszahl direkt abhängig von der Wellenlänge der UV-Strahlung und dem Partikeldurchmesser.

#### (4) *Flucht des Elektrons aus dem Einflussbereich des Partikels*

Nachdem das Elektron die Oberfläche des Partikels verlassen hat, wird es in einer Gasatmosphäre nach Zurücklegen der mittleren freien Weglänge mit einem Gasmolekül kollidieren und ein negatives Gas-Ion bilden, dies geschieht vorzugsweise mit Sauerstoff aufgrund seiner Elektronegativität. Dieses Gas-Ion bewegt sich nun diffusiv, sodass nicht ausgeschlossen ist, dass es zum nun positiv geladenen Partikel zurückkehrt, mit diesem kollidiert und dieses wieder neutralisiert (schematisch dargestellt als 4').

## 2.2 Aufladungswahrscheinlichkeit eines Partikels

Wie bereits in Kapitel 2 für Festkörper beschrieben, unterliegt die Photoemission auch im Partikel der möglichen Ein- bis Austrittstiefe. Wird zunächst das Partikel als ein sphärisches Objekt mit definiertem Durchmesser betrachtet, so ergibt sich aus seiner Projektionsfläche diejenige Fläche, bei der auftreffende Photonen Elektronen herausschlagen könnten. Die Photonenstromdichte wird als konstant über die gesamte Partikel Projektionsfläche angenommen, sodass die Anzahl der Photonen, welche mit einem Partikel wechselwirken können, mit der zweiten Potenz des Partikeldurchmessers wächst. Die erfolgreiche Photoemission kann als Ladungsänderung des Partikels betrachtet werden. Diese Größe sei im Folgenden als von der Gesamtkonzentration der Partikel ( $c_{\text{gesamt}}$ ) abhängige Partikelaufladungs-Ausbeute  $Y_{CP}$  und wie folgt definiert

$$Y_{CP} = \frac{c_{\text{geladen}}}{c_{\text{gesamt}}} \quad (2.6)$$

unter der Annahme, dass eine erfolgreiche Aufladung höchstens einmal pro Partikel vorkommt und somit die maximale Ladung der Partikel einer Elementarladung entspricht. Diese Größe wird verwendet, um eine einfach zu erfassende Messgröße zu generieren, welche der Quantenausbeute  $Y_{PE}$  insoweit verknüpft ist, als dass sich die Quantenausbeute aus der partikelbezogenen Ausbeute ableiten lässt. Hierfür wird folgende Annahme getroffen

$$\frac{Y_{CP}}{E_q(\lambda)} \approx \sigma_{\text{abs}} Y_{PE} \quad (2.7)$$

wobei  $E_q(\lambda)$  die Bestrahlungsstärke beschreibt (definiert in Kapitel 3.1.2, Formel 3.16) und  $\sigma_{\text{abs}}$  einen partikelgrößenbezogenen Absorptionsquerschnitt.

Diese Definition lässt jedoch einen weiteren Effekt außer acht, welcher in Kapitel 2.1 als *Flucht des Elektrons aus dem Einflussbereich des Partikels* (Berndt and Görlich, 1963,

Protsenko and Uskov, 2012) beschrieben ist. Diese Fluchtwahrscheinlichkeit (*escape probability*) besitzt eine Abhängigkeit von der Gasatmosphäre, welche das Partikel umgibt, und seiner Größe. Als Grenzwert von einem unendlich kleinen Partikel ist die Flucht in sämtliche Richtungen möglich, ein unendlich großes Partikel begrenzt die Flucht auf etwa  $< 180^\circ$  von der Oberfläche.

Filippov schlägt zur Korrektur dieses Einflusses folgende Annahme vor (Filippov and Schmidt-Ott, 1992, Filippov et al., 1993):

$$Y_{PE} = P_e \cdot Y_{PE,0} \quad (2.8)$$

wobei  $Y_{PE,0}$  eine nicht korrigierte auf Aerosol-Photoemission basierte Quantenausbeute (bspw. nach Gleichung 2.7) beschreibt und  $P_e$  die partikelgrößenabhängige Korrektur der Fluchtwahrscheinlichkeit nach

$$P_e = \left(1 + \frac{3}{4Kn}\right)^{-1} \quad (2.9)$$

wobei  $Kn = \lambda_r r^{-1}$  die lokale Knudsen-Zahl beschreibt, bestehend aus  $\lambda_r$ , der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen bezogen auf den Wechselwirkungsquerschnitt  $\sigma(\lambda)$  zur Anregungswellenlänge bzw. der kinetischen Energie des Photoelektrons direkt bei verlassen des Partikels.  $r = x/2$  beschreibt den Partikelradius. Laut Filippov and Schmidt-Ott (1992) bezieht sich die mittlere freie Weglänge auf die Gasatmosphäre und nicht auf das Elektron im Festkörper. Dies müsste für eine Bestimmung der Austrittstiefe, die als entscheidend angesehen werden kann, mit berücksichtigt werden (Penn, 1987, Seah and Dench, 1979). Es kann davon ausgegangen werden, dass ein Anwachsen der Austrittstiefe im Bereich kleiner Partikel (oder größerer Austrittstiefen) zu einem Ansteigen der Photoausbeute mit der Partikelgröße führen wird. Grundsätzlich betrachtet Filippov hier aber nur das Photoelektron direkt während der Flucht vom Partikel. Die erfolgreiche Wanderung innerhalb des Partikels nach erfolgter Photoemission wird hierbei nicht betrachtet. Grundsätzlich folgt daher eine Abhängigkeit mit dem Gasdruck resultierend aus der lokalen Knudsen Zahl: Je höher der Gasdruck, desto geringer die Fluchtwahrscheinlichkeit. Analog dazu je größer das Partikel, desto geringer die Fluchtwahrscheinlichkeit. Als Richtwert gibt Filippov and Schmidt-Ott (1992) für ein Photoelektron mit einer kinetischen Energie von 0,1 eV bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck eine mittlere freie Weglänge von etwa  $4 \mu\text{m}$  an.

## 2.3 Einflussfaktoren der Photoemission

Die Photoemission und die damit verbundene Messgröße der Austrittsarbeit ist eine sehr empfindliche Materialeigenschaft. So kann die Austrittsarbeit selbst bei der Betrachtung planarer Oberflächen lokal sehr verschieden sein, was z. B. durch lokal verschiedene Oxidationszustände oder Kristalleigenschaften bedingt sein kann (Henrich and Cox, 1994). Dies führt dazu, dass die Bestimmung eines Absolutwertes für die Austrittsarbeit keine signifikante Aussage liefert, da bereits die Probenvorbereitung oder winzige Unterschiede in der Probenhandhabung zu einer extremen Veränderung dieser Eigenschaft führen, sodass üblicherweise auch nur relative Änderungen der Austrittsarbeit betrachtet werden (Henrich and Cox, 1994).

Dieser Ansatz wird auch im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen: der Einfluss von Prozessparametern auf diese empfindliche Eigenschaft soll genutzt werden, um daraus Materialänderungen der Partikel abzuleiten. Zunächst sollen jedoch bekannte Einflussgrößen auf die Photoemission insbesondere auf die Photoemission von Partikeln diskutiert werden. Ein wesentlicher Faktor ist die Partikelgröße selbst. Werden die Partikel zunächst als perfekte Kugeln betrachtet, so fällt auf, dass die Aufladeeffizienz der Partikel verschieden ist. Dies hängt von verschiedenen Faktoren ab. Der offensichtlichste Einflussparameter ist die partikelgrößenabhängige Wechselwirkungsquerschnittsfläche  $\sigma_{\text{abs}}$  der Partikel (Kapitel 2.7): Je größer der Partikel, desto größer ist seine Projektionsfläche und desto wahrscheinlicher ist eine Photon-Partikel-Kollision bei gleichbleibender Verweilzeit in einer Bestrahlungskammer (Gl. 2.7). Die Wechselwirkungsquerschnittsfläche wird zudem von der Partikelmorphologie beeinflusst, wie in Diagramm 1 von Zhou et al. (2013) in Abhängigkeit der Mobilität (und damit Größe) gezeigt ist. Die Daten lassen in Anbetracht des Mobilitätsdurchmessers (X-Achse) eher auf eine Volumenabhängigkeit des Materials schließen, als auf eine Abhängigkeit mit der Querschnittsfläche der Partikel, da die Projektionsfläche in diesem Partikelgrößenbereich für Agglomerate und Vollpartikel bei gleicher Mobilität etwa gleich groß sein sollte, lediglich das (Gesamt-) Volumen der Kugeln ist größer als das der Agglomerate.

Zusätzlich zu diesem Effekt ist die Austrittsarbeit der Partikel abhängig von ihrer Partikelgröße, d. h. kleine Partikel besitzen eine höhere Austrittsarbeit als größere. Dieser Effekt kann unterschiedlich betrachtet werden, und je nach Bilanzierungsgrenze (Wong et al., 2003) werden unterschiedliche Faktoren erhalten (Gleichung 2.10, (Wood, 1981); Gleichung 2.11, (Makov et al., 1988)). Beide Gleichungen gelten für einfach negativ vorgeladenen Partikel die entladen werden (siehe Gl. 2.4). Dieser Aspekt soll im Rahmen

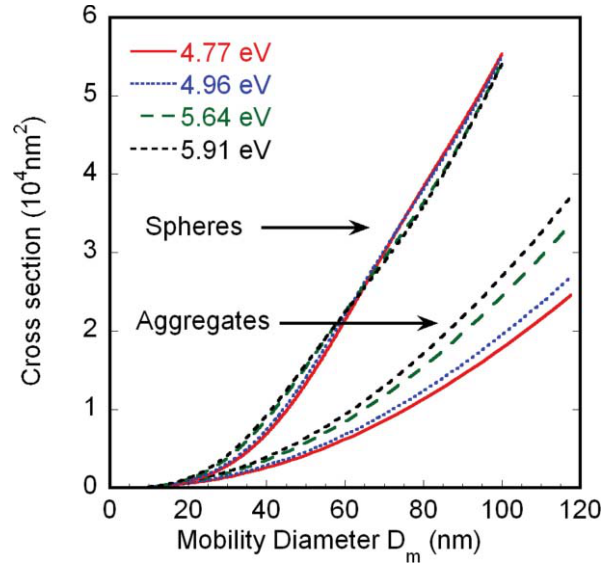


Diagramm 1: Berechnete Daten von Zhou et. al. zeigen die Abhängigkeit der Wechselwirkungs-Querschnittsfläche von der Partikelmobilität. Abbildung ist entnommen aus Zhou et al. (2013).

dieser Arbeit weiter betrachtet werden, und es soll untersucht werden, inwieweit sich die Theorie praktisch zur Erfassung morphologischer Eigenschaften nutzen lässt.

$$\phi_P(R) = \phi_0 + \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2.10)$$

$$\phi_P(R) = \phi_0 + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2.11)$$

Erste Experimente von Zhou and Zachariah (2012) zeigten eine unterscheidbare Entwicklung der Austrittsarbeit von Kugeln mit verschieden großer Mobilität verglichen mit der Austrittsarbeit von Agglomeraten unterschiedlicher Mobilität aber gleichbleibender Primärpartikelgröße. Die Ergebnisse zeigen, dass die Austrittsarbeit nicht von der Agglomeratgröße, sondern von der Primärpartikelgröße abhängt. Dies gilt zumindest für Agglomerate mit einer geringen fraktalen Dimension ( $D_f < 2$ ), wie sie z. B. mit Funken-generatoren erzeugt werden können.

Neben der Photonenauftreffwahrscheinlichkeit und der partikelgrößenabhängigen Austrittsarbeit ist auch der letzte Schritt der Photoemission, die Flucht des Elektrons vom Partikel, ein partikelgrößenabhängiger Effekt. Ist die Flucht bei sehr kleinen Partikeln aufgrund der relativ gesehen großen Krümmung der Partikeloberfläche, in nahezu jede Richtung denkbar (schematisch dargestellt in Abbildung 10, 1), kommt die Flucht von ei-

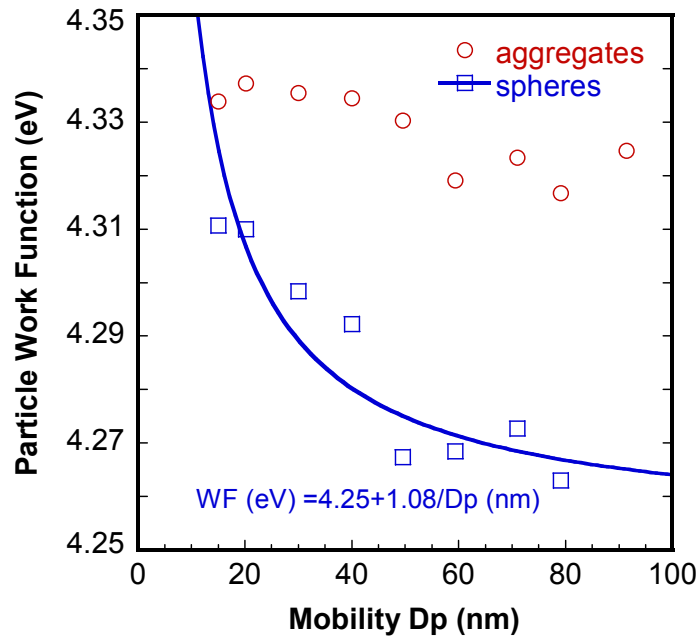


Diagramm 2: Messdaten von Zhou et. al. zeigen eine eindeutige Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Partikelmorphologie. Abbildung ist entnommen aus Zhou and Zachariah (2012).

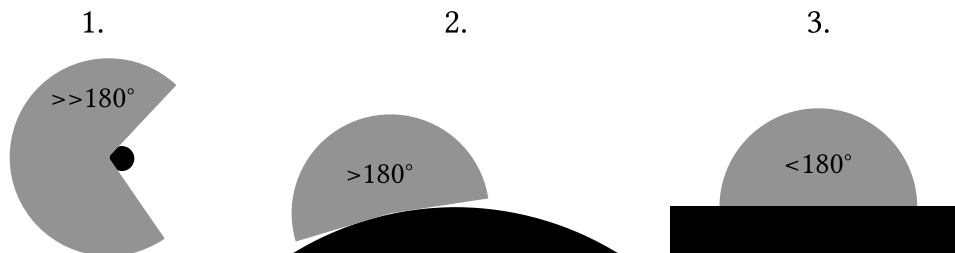


Abbildung 10: Prinzip der Flucht des Photoelektrons vom Partikel

nem großen Partikel (2) mehr und mehr der Flucht eines Elektrons vom lateral ausgedehnten Festkörper näher (3). Dieser Effekt kann durch die Fluchtwahrscheinlichkeit (Filippov et al., 1993) beschrieben werden und beeinflusst ebenfalls die Aufladungswahrscheinlichkeit, da eine geringe Fluchtwahrscheinlichkeit trotz hoher Aufladungswahrscheinlichkeit zu einer hohen Rekombination und damit einer effektiv geringen Aufladung führt. Messdaten von Burtscher et al. (1982), dargestellt in Diagramm 3, zeigen die Aufladung als Verhältnis der aufgeladenen Partikel zur Gesamtanzahl für verschieden große Partikel unter derselben Bestrahlung. Es ist zu erkennen, dass die Aufladungseffizienz zunächst mit zunehmender Partikelgröße ansteigt und dann, ab Erreichen einer bestimmten Partikelgröße, wieder abnimmt. Dieser Effekt kann auf die mit steigendem Partikeldurchmesser zunehmend erschwerte Flucht des Elektrons vom Festkörper zurückgeführt werden.

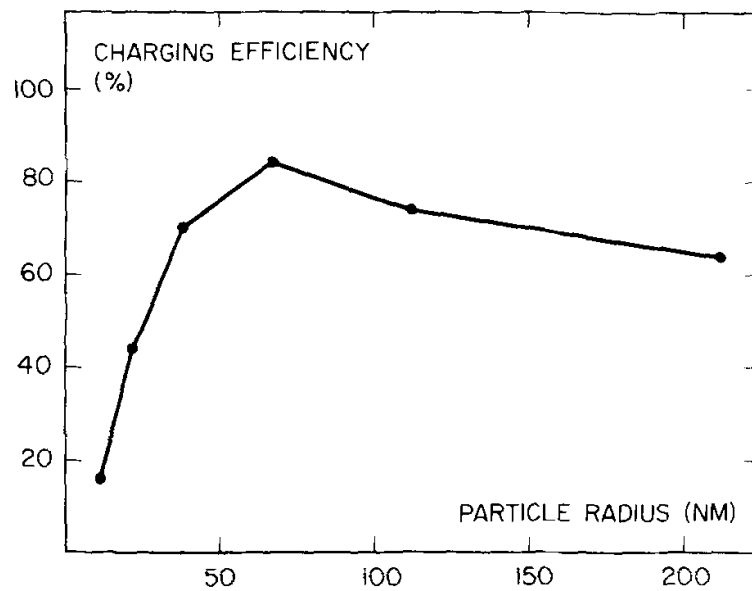


Diagramm 3: Partikelgrößenabhängige Aufladungseffizienz. Abbildung ist entnommen aus Burtscher et al. (1982).

Interessant ist auch die mögliche Variation der einsetzbaren Materialien. Der äußere Photoeffekt, also das Herauslösen von Ladungsträgern, findet klassischerweise an leitfähigen Metallen statt. Dies liegt vor allem am Aufbau zur Erfassung der Photoelektronen: Die herausgeschlagenen Photoelektronen gelangen über ein angelegtes elektrisches Feld zu einem Detektor (z. B. bei der Gegenfeldmethode) und hinterlassen zunächst einen Ladungsmangel im Valenzband des bestrahlten Materials. Da dies leitfähig ist, können über einen geschlossenen Stromkreis einfach Ladungsträger zurückfließen, wodurch ständig Ladungsträger zur Verfügung stehen. Wird anstelle eines leitfähigen Metalls nun ein Halbleiter eingesetzt, kommt es durch die Photoemission zu einer Verarmung des Valenzbandes an Ladungsträgern, da keine Ladungsträger aus dem Leitungsband nachfließen können. Eine Untersuchung der Photoemission an Halbleitern ist daher nicht so einfach möglich und deshalb auch wenig untersucht (Berndt and Görlich, 1963). Die Aerosol Photoemission könnte hier geeignet sein, da keine Leitung der Ladungsträger erforderlich ist, sondern das Material in Form eines Partikels den Ladungsträger selbst darstellt.

## 2.4 Zusammenfassung

Wie bereits in Kapitel 1.4 diskutiert wurde, bietet es sich an, die Photoemission statistisch über ein zählendes Verfahren (CPC) zu erfassen. Dies bietet neben der hohen Auflösung auch eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Störungseinflüssen aus der Umgebung, was insbesondere für einen Versuchsaufbau mit hoher Modularität im ersten Projektstadium Vorteile bietet. Grundsätzliche Anforderungen an das zu entwickelnde System ergeben sich somit aus der bisher nicht erreichten Auflösung der Austrittsarbeit.

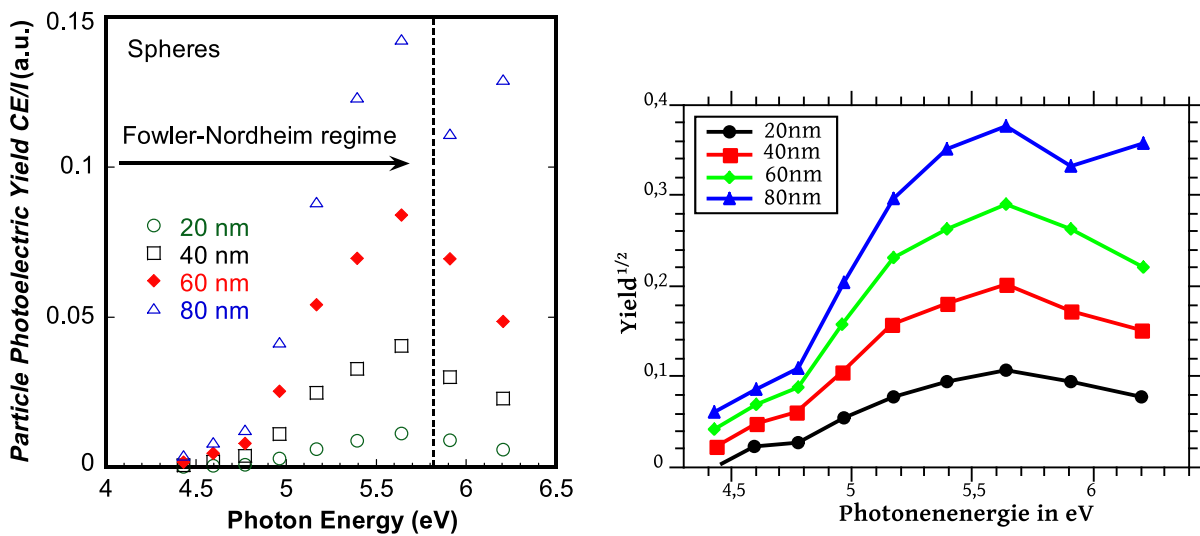


Diagramm 4: Messdaten von Zhou et. al. für die Photoemission von Silberpartikeln. Zu erkennen sind die verhältnismäßig hohen Abweichungen zum linearen Verlauf der Ausbeute im Fowler-Regime im rechts dargestellten Diagramm gegenüber  $\sqrt{Y}$ . Daten und Abbildung sind entnommen aus Zhou and Zachariah (2012).

Werden hierzu die (umgerechneten) Rohdaten von Zhou and Zachariah (2012) betrachtet (Diagramm 4), fällt auf, dass die Schwankung der einzelnen Messpunkte bzw. deren Abweichung von einem linearen Verlauf im Fowler-Regime sehr groß sind (siehe Diagramm 8 auf Seite 51). Der Versuch der Auswertung der von Zhou präsentierten Rohdaten lieferte zwar bei zwei Wellenlängen etwa die gleichen Ergebnisse wie von Zhou, bei den beiden übrigen Wellenlängen war dies jedoch nicht der Fall. Dies verdeutlicht die Komplexität und den Interpretationsspielraum bei der Auswertung stark schwankender Messdaten. Das im Rahmen dieser Arbeit zu entwickelnde Messverfahren soll in der Lage sein, Messergebnisse mit geringen Schwankungen und guter Reproduzierbarkeit zu liefern, sodass eine ein-eindeutige Auswertungsmethodik verwendet werden kann, die keine undokumentierten Optimierungen benötigt.



Für den geplanten Einsatzzweck der Prozessbegleitung ist eine feine Auflösung möglicher Änderungen der Austrittsarbeit von Interesse. Obwohl die Austrittsarbeit als Zahlenwert an sich eine begrenzt definierte Größe ist, da sie je nach Messmethode, Probenvorbereitung o. Ä. stark schwankt (Henrich and Cox, 1994), ist eine gute Wiederholbarkeit der Messungen sehr wichtig. Die geplante Kopplung eines DMA mit einem CPC und dem Prinzip, die Partikel einfach negativ aufzuladen und dann zu entladen (Kap. 1.4), bietet zudem einige Vorteile: Durch die bereits negativ geladenen Partikel kann das im Falle erfolgreicher Photoionisation herausgelöste Elektron nicht einfach weitere Partikel aufladen und so zu einer Verfälschung der Messung führen, da es von ebenfalls negativ geladenen Partikeln nur abgestoßen wird. Aufgrund der geringen Konzentration an entladenen Partikeln, die aber durch die Verwendung eines CPCs gut erfassbar ist, ist ebenfalls eine Sekundärrekombination mit einem zweiten vormals neutralisiertem Partikel sehr unwahrscheinlich. Zudem bietet die einfach negative Aufladung den Vorteil, dass lediglich die Bildladung bei der Veränderung der Austrittsarbeit betrachtet werden muss, da das durch Photoemission entladene Partikel zum Zeitpunkt der Entladung seine einzige negative Ladung verloren hat und somit diese Ladung einem neutralen Partikel gegenübersteht (siehe Formel 2.4 auf Seite 25).

### 3 Entwicklung des SN-APES Systemes

Ein großer Vorteil gasgetragener, submikroner Partikel ist die Tatsache, dass sie einer Gasströmung folgen und somit einfach transportiert werden können. Wird dieser Effekt mit der Tatsache gekoppelt, dass sich ebendiese Partikel elektrisch aufladen lassen, lässt sich ein Partikelstrom auch als Strom von Ladungsträgern betrachten. Diese Ladungsträger können durch geeignete Apparate wie ein *Faraday Cup Electrometer* (FCE) abgeschieden werden, und der hierdurch entstehende Stromfluss kann bestimmt werden. Wird davon ausgegangen, dass ein Partikel jeweils nur eine Elementarladung trägt, so lässt sich aus dem Stromfluss direkt die Anzahl der Partikel berechnen, welche das FCE pro Zeitintervall passieren. Wird dies mit dem Volumenstrom verrechnet, folgt eine Konzentration an Partikeln. Ein weiterer Vorteil geladener Partikel ist die Möglichkeit, dass diese durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Kraft in Feldrichtung erfahren und sich entsprechend ihrer elektrischen Mobilität bewegen lassen. Hiermit ist es möglich, gezielt geladene Partikel zu bewegen, wobei die ungeladenen Partikel von dieser Kraft unbeeinflusst bleiben. Somit ist es möglich, aus einem Strom geladener und ungeladener Partikel diejenigen zu entfernen, die eine Ladung tragen.

Da mittels FCE jedoch nur geladene Partikel erfasst werden können, wird im Rahmen dieser Arbeit ein CPC (*Condensation Particle Counter*) zur Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration eingesetzt. Dieses Gerät erfasst die Partikelkonzentration unabhängig von der Partikelladung (Kapitel 3.2.1). Zur Aufladung der Partikel wird eine 30 W-Deuteriumlampe mit einem Emissionsspektrum bis tief hinein in den UV-Bereich eingesetzt. Gekoppelt mit einem Monochromator sind so Wellenlängen von 190 bis 300 nm verfügbar (Kapitel 3.2.3). Grundsätzliche Idee ist das Entladen vormals einfach negativ geladener Partikel. Diese werden mittels eines DMA (*Differential Mobility Analyser*) klassiert, sodass Partikel mit sehr ähnlicher elektrischer Mobilität und überwiegend nur einer elektrischen Ladung resultieren. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht kann so bei Erreichen der Austrittsarbeit ein Elektron der Partikel entfernt werden, sodass sie ihre Ladung verlieren und neutral werden. Im Anschluss werden die geladenen Partikel mittels Elektroabscheider aus dem Partikelstrom entfernt, sodass lediglich die neutralen Partikel verbleiben und deren Konzentration durch den CPC erfasst werden kann. Durch Ein- und Ausschalten des Elektroabscheiders lässt sich auch die Gesamtkonzentration der Partikel erfassen, sodass durch die Division dieser beiden Konzentrationen auf die Entladungswahrscheinlichkeit pro Partikel geschlossen werden kann (Kapitel 3.3). Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 11 gegeben.

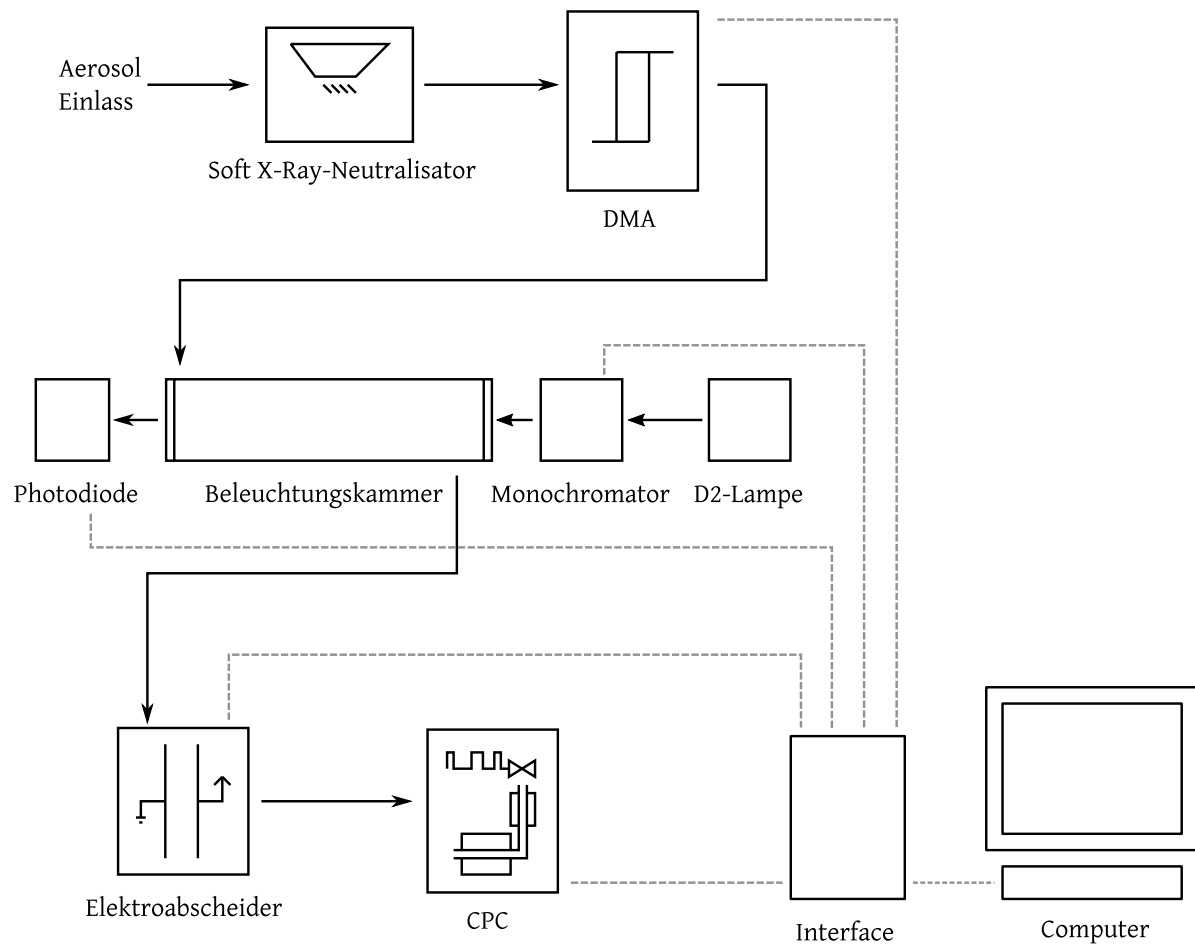


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur On-line Charakterisierung gasgetragener Partikel aus Basis der Photoemission.

### 3.1 Bestrahlungskammer

Bei der Konstruktion der Bestrahlungskammer wurden zunächst einige Vorüberlegungen angestellt, die in Form einer Anforderungsliste zusammengestellt wurden. Grundsätzliche Funktion der Bestrahlungskammer ist die Bestrahlung eines Aerosolstromes, welcher eine einstellbare Zeit lang bestrahlt werden soll. Sinnvoll wäre es, die Konstruktion der Kammer so auszuführen, dass die Verweilzeit der Aerosolpartikel gleich der Bestrahlungszeit ist, sodass sie während der gesamten Aufenthaltszeit in der Bestrahlungskammer bestrahlt werden. Dies bietet hinsichtlich des Messverfahrens den Vorteil, dass keine Toträume und somit unnötige Verweilzeiten entstehen, welche die Messdauer verlängern würden. Zusätzlich sollte die Verweil- und Bestrahlungszeit unabhängig vom Volumenstrom durch die Kammer veränderbar gestaltet werden, damit bei selbem Versuchsaufbau diese ggf. nachträglich variiert werden kann.

In die Bestrahlungskammer soll zudem eine Photodiode integriert werden, um die Strahlungsintensität erfassen zu können. Da diese mit zunehmendem Abstand zum Ausgang des Monochromators geringer wird, wurde entschieden, die Diode am Ende der Bestrahlungskammer anzubringen. Dies hat den Vorteil, dass sie sich nicht vor der Aerosol-Bestrahlungskammer im Strahl des Monochromators befindet und so auch keine Abschattung hervorruft und zudem als Ziel für die Strahlung dient und so ggf. für eine Justierung genutzt werden kann.

Als Material für die Bestrahlungskammer wird Glas gewählt, da es chemisch weitgehend inert und leicht zu reinigen ist. Ein weiterer Vorteil ist, dass es nicht mit der UV-Strahlung wechselwirkt und auch keine Photoemission an der Glasoberfläche stattfindet, sodass eine indirekte Photoaufladung vermieden werden kann. Die Kammer wird als Glasrohr ausgeführt, wobei dieses axial von der UV-Strahlung durchleuchtet wird und somit die Strahlung direkt in die Strömungsrichtung des Aerosols gerichtet ist. Hierbei ergeben sich zwei konstruktive Herausforderungen: Das Glasrohr muss zum Monochromator hin mit einem UV durchlässigen Glas so abgetrennt werden, dass zwar UV-Licht auf die Partikel gelangen kann, diese jedoch druckdicht vom Monochromator abgetrennt sind, sodass diese die Bestrahlungskammer nur durch den vorgesehenen Einlass betreten und den Auslass verlassen können.

Zuletzt sollte die gesamte Kammer gegen eindringendes Fremdlicht abgeschirmt sein. Zunächst wurde eine Abschirmung vorgesehen, damit keine UV-Strahlung die Kammer verlassen kann, da UV-Strahlung grundsätzlich als gesundheitsschädlich gilt. Die von dem Monochromator freigesetzte Strahlung erwies sich jedoch als sehr gering (Kapitel 3.1.2). Die UV-Strahlungsanteile des Sonnenlichtes im Labor hingegen waren erheblich größer und beeinflussten die Messung mit der Photodiode. Aus diesem Grund wurde an der Abschirmung festgehalten, jedoch mit umgekehrter Zielsetzung, um die Photodiode von Fremdlicht zu schützen.

Zusammenfassend lassen sich folgende Anforderungen festhalten:

- Photodiode am Ende der Kammer
- Material der Bestrahlungskammer Quarzglas, ggf. beheizbar
- UV-durchlässige aber druckstabile Konstruktion der Eintrittsoptik
- Verweilzeit und Bestrahlungszeit bei gleichem Volumenstrom variierbar
- Abschirmbarkeit gegenüber Fremdlicht

- Geschlossenes, gasdichtes System

Zu klären bleibt die Konstruktion einer geeigneten Ionenfalle. In der Literatur wird diese vor allem bei Anwendungen genutzt, bei denen mit höheren Konzentrationen an Partikeln ( $> 10^5/\text{cm}^3$ ) und einer starken Aufladung zu rechnen ist. Durch die vorgeschaltete Klassierung der Partikel ist jedoch mit einer geringeren Konzentration zu rechnen. Aufgrund der geringen Weglänge im umgebenden Gas kollidieren die freigesetzten Elektronen direkt mit Gasmolekülen und ionisieren diese. Eine Rekombination und Neutralisation des vorher geladenen Partikels ist unwahrscheinlich, sofern das Partikel klein genug ist. Eine Interaktion mit anderen Partikeln ist ebenfalls unwahrscheinlich, da diese noch negativ geladen sind und daher das ebenfalls negativ geladenen Gasmolekül abstoßen würden. Aus diesen Gründen wird auf die Konstruktion einer Ionenfalle verzichtet.

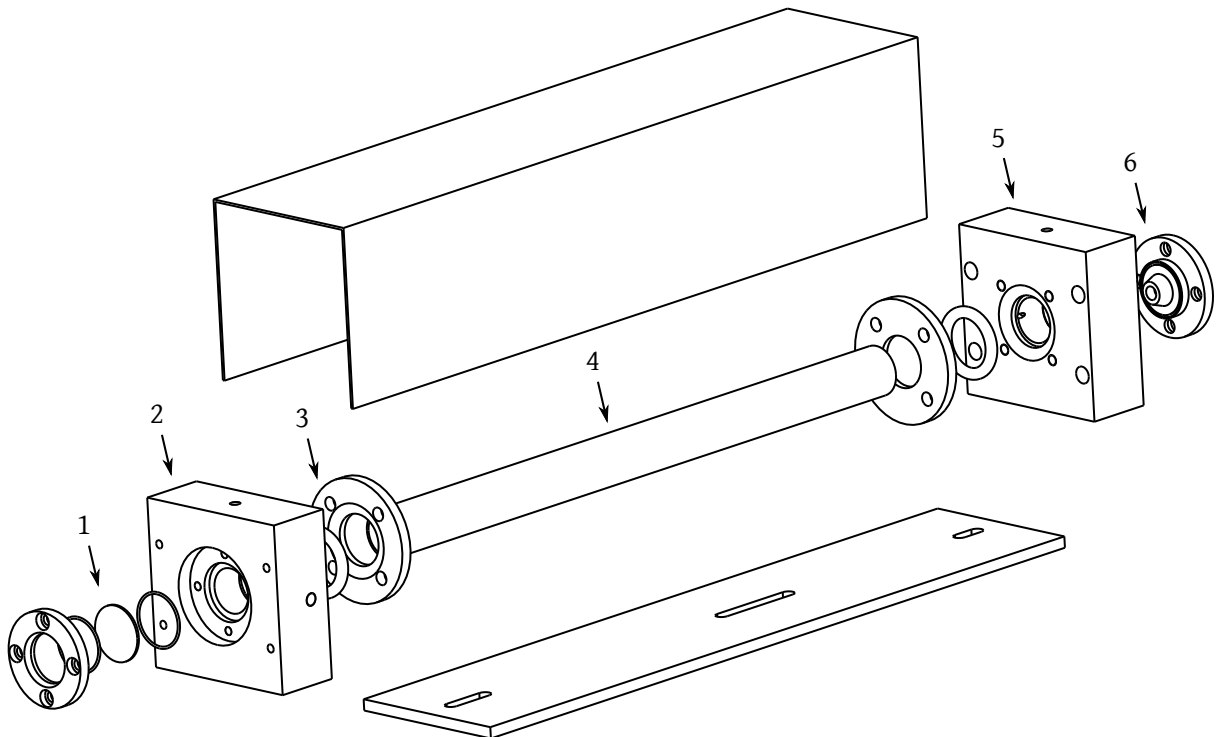


Abbildung 12: Aerosolbestrahlungskammer, Explosionszeichnung der Baugruppe.

Die Konstruktion der eingangsseitigen Abdichtung [Abbildung 12, 1] erfolgt unter Verwendung eines *fused silica* Glasfensters aus synthetischem Quarzglas. Dieses besitzt ein weit in den UV-Bereich reichendes Transmissionsspektrum und somit bei 190 nm noch eine Transmission von etwa 90%. Dies ist vorteilhaft, da ansonsten durch die Abdichtung sehr hohe Strahlungsverluste der ohnehin schon recht geringen Strahlungsintensität auftreten würden. Das Glasfenster wird mittels zweier O-Ringe festgehalten und dichtet so auch gleichzeitig die Bestrahlungskammer zum Monochromator-Ausgang ab.

Die Anschlüsse des Quarzglasrohres der Bestrahlungskammer werden mittels O-Ringen ausgeführt [3], welche mittels Andruckplatten gezielt gegen die beiden Halteblöcke [2 und 5] gedrückt werden, sodass sich eine effektive Abdichtung einstellt. Die Halteblöcke beinhalten die Anschlüsse für die Aerosolzuführung und den Auslass, welcher leicht schräg in die Kammer hinein gerichtet ist, um eine Anhaftung der Aerosolströmung an dem Glasrohr [4] zu vermeiden und das Aerosol möglichst gleichmäßig durch das Quarzglasrohr zu führen. An die Halteblöcke werden mittels 1/4-Zoll Einschraubverbindungen Schlauchanschlüsse montiert, welche eine hohe Dichtigkeit und einen zuverlässigen Anschluss der Aerosolleitung ermöglichen.

Den Abschluss der Bestrahlungskammer bildet ein aus PTFE gefertigter Halter für die Photodiode [6]. Diese wird in dem Halter mittels 2-Komponenten-Klebstoff befestigt, sodass auch hier die Dichtigkeit des Aufbaus gewährleistet ist. Da der gesamte Aufbau vor dem CPC betrieben wird, mit dem Ziel, dass der CPC den Aerosolstrom durch die Bestrahlungskammer saugt, ist eine entsprechende Dichtigkeit sehr wichtig, da bereits geringe Undichtigkeiten dazu führen würden, dass partikelbeladene Umgebungsluft eingesaugt werden würde und das Messsignal verfälscht. Die gesamte Kammer wird auf einer Halteplatte montiert und mittels einer innen in mattschwarz lackierten Abdeckung gegenüber eindringendem Fremdlicht geschützt. Sie wird direkt mit der ausgangsseitigen Optik des Monochromators verschraubt und besitzt daher passende Anschlüsse. Es resultiert je nach Länge des Glasrohres eine einstellbare Verweilzeit von 3, 6 und 9 Sekunden (Glasrohrlänge 10, 20 und 30 cm). Im Rahmen der Versuche wird stets eine Glasrohrlänge von 30 cm eingesetzt.

#### 3.1.1 Klassierung vorgeladener Partikel

Zur Erfassung der photoelektrischen Aufladung der Partikel wurde entschieden, diese mit einer negativen Ladung vorzuladen, um sie im Anschluss durch die photoelektrische Emission eines Elektrons zu neutralisieren. Dies ist notwendig, da sowohl die Anzahl der neutralen als auch die Gesamtanzahl der Partikel erfasst werden müssen. Es könnte auch eine Menge an Partikeln aus einer Gesamtmenge neutraler Partikel mittels Photoemission positiv geladen werden, doch die Bestimmung der Ladungswahrscheinlichkeit ist aufwändiger: Die Gesamtkonzentration wäre z. B. mittels CPC erfassbar. Die alleinige Anzahlkonzentration der nur positiv geladenen Partikel wäre möglich, wenn die positiv geladenen Partikel klassiert werden, jedoch ausnahmslos über jegliche Größe (wie z. B. bei Zhou and Zachariah (2012)).

Die Abscheidung der positiv geladenen Partikel hingegen wäre technisch einfach über einen Elektroabscheider zu erreichen, würde aber zu folgendem, technisch bedingtem Problem führen: Die Messungenauigkeit des CPCs ist stets proportional zur wahren Konzentration. Dies bedeutet für den eingesetzten UF-CPC und der Herstellerangabe eine Genauigkeit von 5 %, dass z. B. eine nur geringe Aufladungskonzentration von 150 Partikeln aus einer Gesamtkonzentration von 200.000 den Messwert entsprechend nur zu  $150/200000 = 0,075 \%$  beeinflusst. Bei einer Messungenauigkeit von 5 % ist diese Signaländerung nicht erfassbar.

Es wurde entschieden, die Partikel mit möglichst einer negativen Elementarladung zu laden, diese Elementarladung durch die Photoemission zu entfernen und im Anschluss mittels Elektroabscheider die Konzentration sämtlicher Partikel, also geladen und neutral, zu erfassen (Elektroabscheider aus) und entsprechend nur die Konzentration der entladenen Partikel (Elektroabscheider an). Somit können beide Größen mit einer Genauigkeit, welcher der Messungenauigkeit des Messgerätes entspricht, erfasst werden, und es führt zu keiner weiteren Erhöhung der Ungenauigkeit, da der Zielwert aus der Division dieser beiden Größen gewonnen wird, welche beide derselben Messunsicherheit unterliegen. Der Aufbau des DMA sowie seine Kalibrierung sind in Kapitel B.6.2 beschrieben.

### 3.1.2 Kalibrierung der Bestrahlungskammer

Für die exakte Bestimmung der Quantenausbeute (siehe Kapitel 2) ist eine Kenntnis über die Anzahl der Photonen notwendig, die den Partikel während seines Aufenthaltes in der Bestrahlungskammer treffen. Die Messung einzelner Photonen ist technisch sehr Anspruchsvoll, im Rahmen dieser Arbeit soll lediglich die Intensität der Strahlung am Ende der Bestrahlungskammer bestimmt werden, um daraus den Photonenstrom zu berechnen und so die Anzahl der Photonen abschätzen zu können. Üblicherweise werden hierzu *Photomultiplier* eingesetzt, welche geringe Mengen an Photonen durch Umwandlung in Elektronen und anschließender Vervielfältigung in einen messbaren Strom umwandeln. Aufgrund der hohen Kosten dieser Geräte und der notwendigen Peripherie wie einer Hochspannungsversorgung, sowie der mechanischen Empfindlichkeit, wird zur Bestimmung der Intensität eine erheblich günstigere Halbleiter-Photodiode der Firma sglux (Berlin) eingesetzt. Diese besitzt einen breiten Einsatzbereich im ultravioletten Lichtbereich, hat jedoch keine Empfindlichkeit mehr für Wellenlängen größer 375 nm.

Photodioden arbeiten nach dem Prinzip des *inneren Photoeffekts*, durch eintreffende Photonen werden Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband gehoben, sodass sich die Leitfähigkeit minimal erhöht. Das Material der Photodiode ist entsprechend ein Halbleitermaterial. Die durch die Photonen hervorgerufene Leitfähigkeitsänderung ist jedoch so

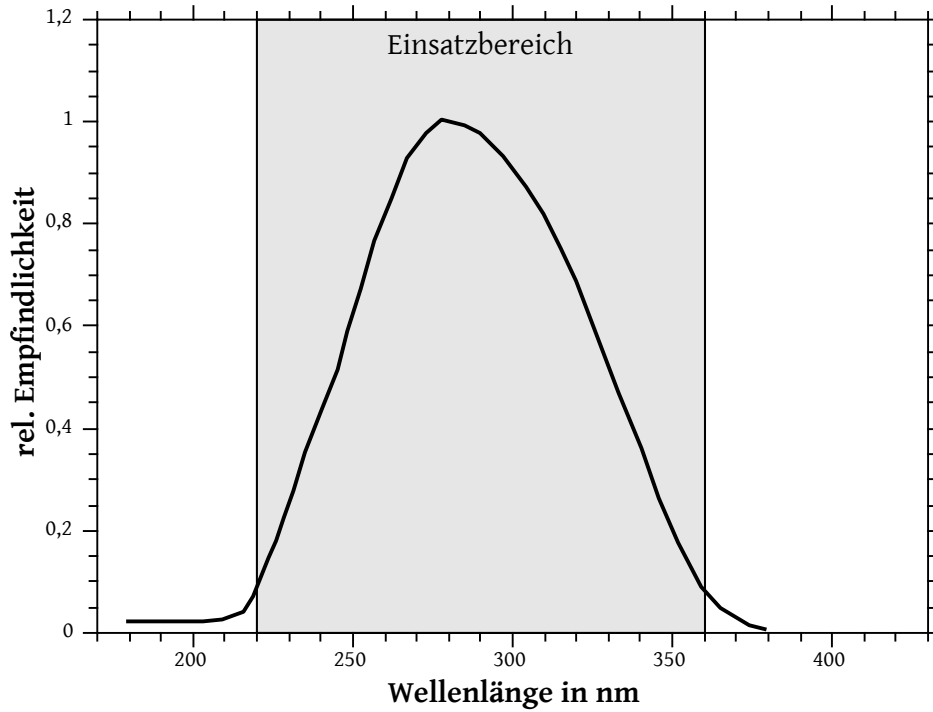


Diagramm 5: Spektrale Empfindlichkeit der SiC-Photodiode (sglux).

gering, dass sie nur mittels eines sehr leistungsfähigen Verstärkers erfasst werden kann, da die sich einstellenden Ströme im Bereich weniger nA liegen. Hierfür eignet sich ein *Transimpedanzverstärker* mit möglichst geringem Offsetstrom. Ein prinzipieller Schaltplan ist in Abbildung 13 gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein LMC6001 von Texas Instruments (USA) als Operationsverstärker gewählt. Der Feedback-Widerstand  $R_f$  wird mit  $500\text{ M}\Omega$  so gewählt, dass eine ausreichend hohe Verstärkung des Photodiodensignals möglich ist. Der Kondensator  $C_f$  dient hier der Glättung des Signales, da die Abtastrate so gering ist, dass die Bandbreite des Verstärkers ignoriert und der Kondensator entsprechend groß gewählt werden kann. Die Berechnung der Kenngrößen erfolgt, indem zunächst das Spannungssignal um das Offsetsignal bei abgedeckter Photodiode bereinigt wird, welches sich aus Dunkelstrom und dem Offsetstrom des Operationsverstärkers zusammensetzt:

$$U_{\text{Photodiode}} = U_{\text{OPAMP-Spannung}} - U_{\text{Offset}} \quad (3.12)$$

Zu beachten ist, dass die Effizienz der Photodiode stark abhängig von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist. Im gültigen Messbereich der Photodiode lässt sich die Spannung mittels der aus den Datenblättern entnommenen Effizienzkurve (Diagramm 5) korrigieren:



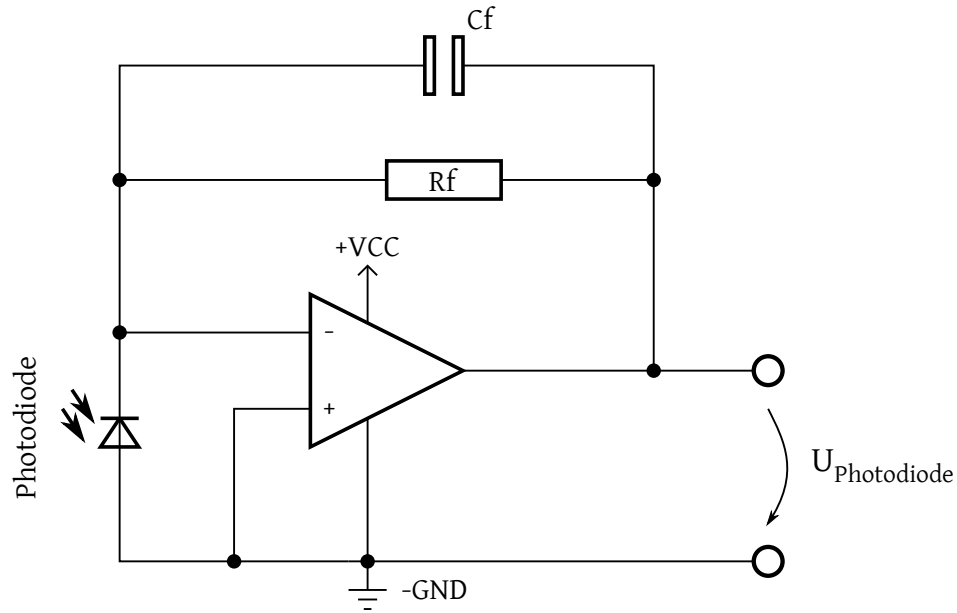


Abbildung 13: Verstärkerschaltung für die Photodiode.

$$U_{\text{Photodiode,real}}(\lambda) = \frac{U_{\text{Photodiode}}(\lambda)}{f_{\text{Effizienz}}(\lambda)} \quad (3.13)$$

Hiermit lässt sich durch den bekannten Widerstand des Transimpedanzverstärkers der Diodenstrom der Photodiode berechnen:

$$I_{\text{Photodiode}}(\lambda) = \frac{U_{\text{Photodiode,real}}(\lambda)}{500 \text{ M}\Omega} \quad (3.14)$$

Aus dem Diodenstrom lässt sich nun die Intensität der Strahlung berechnen mittels der durch den Hersteller angegebenen Kalibrierung für diesen Typ an Photodiode nach

$$E_{\text{Photodiode}}(\lambda) = \frac{I_{\text{Photodiode}}(\lambda)}{7800} \quad (3.15)$$

Hierbei ist zu beachten, dass  $I_{\text{Photodiode}}$  in fA eingesetzt wird, wobei  $E_{\text{Photodiode}}$  in mW /cm<sup>2</sup> erhalten wird. Hieraus lässt sich nun über die Energie der Photonen als Funktion der jeweiligen Wellenlänge die Bestrahlungsstärke  $E_q(\lambda)$  in 1 /m<sup>2</sup>s berechnen

$$E_q(\lambda) = \frac{10 \cdot E_{\text{Photodiode}}(\lambda) \cdot \lambda \cdot 10^{-9}}{\hbar \cdot c} \quad (3.16)$$

Hierbei beschreibt  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum. Die Wellenlänge  $\lambda$  ist in nm einzusetzen. Aus der Bestrahlungsstärke kann nun für die Projektionsfläche der Partikel die Anzahl der pro Sekunde auftreffenden Photonen

bestimmt werden. Wird dieser Wert zudem mit der Verweilzeit innerhalb der Bestrahlungskammer multipliziert, resultiert die Gesamtanzahl der Photonen, die einen Partikel definierter Projektionsfläche im Mittel während seines Aufenthaltes innerhalb der Bestrahlungskammer treffen. Aufgrund des zu geringen Einsatzbereiches der SiC-Photodiode, wurde entschieden, diese durch eine GaP-Photodiode zu ersetzen. Diese besitzt eine deutlich breitere Empfindlichkeit, jedoch auch für den Bereich des sichtbaren Lichtes, wie Diagramm 6 (Herstellerdatenblatt, ebenfalls sglux) zu entnehmen ist.

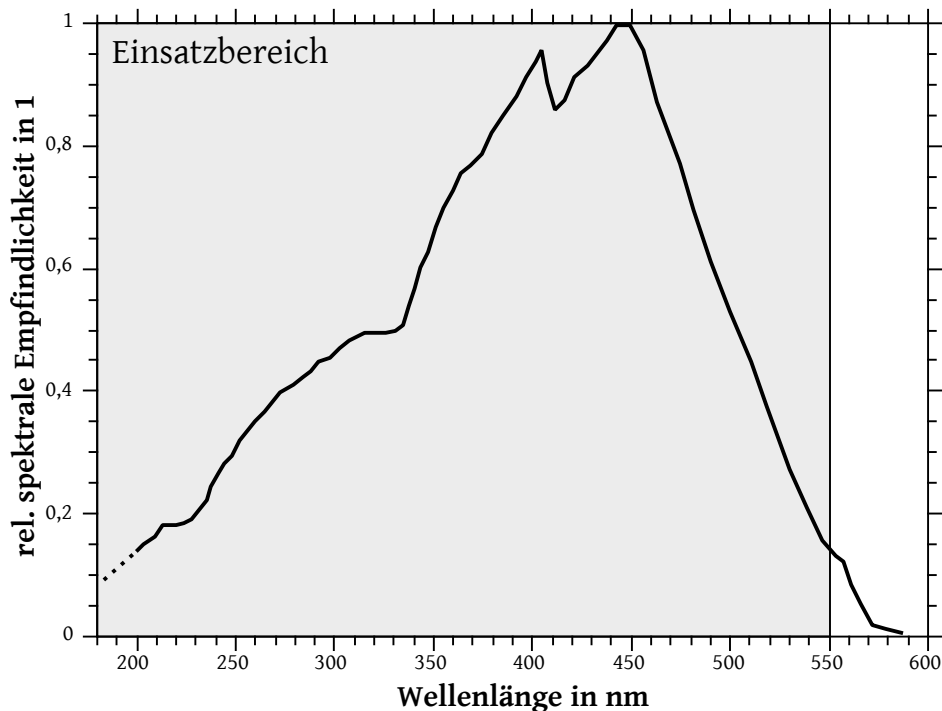


Diagramm 6: Spektrale Empfindlichkeit der GaP-Photodiode (sglux).

Aufgrund der hohem Empfindlichkeit gegenüber Umgebungslicht ist eine besondere Abschirmung der Bestrahlungskammer notwendig. Dies konnte durch die Konstruktion gewährleistet werden, sodass das Signal bei aktiviertem Shutter des Monochromators dem Signal einer gänzlich unbeleuchteten Photodiode entsprach. Die eingesetzte Photodiode besitzt nun einen integrierten Verstärker mit Analog-Digital-Wandler, sodass sie über das Modbus-Protokoll angesprochen werden kann und eine Ganzzahl relativ zur maximalen Bestrahlungsstärke von  $9,5 \text{ mW/cm}^3$  liefert. Zwischen diesem Wert und dem Wert des Nullsignales wird die unkorrigierte Bestrahlungsstärke linear interpoliert. Die Bestrahlungsstärke wird ebenfalls unter Zuhilfenahme der Kennlinie des Datenblattes (Diagramm 6) korrigiert. Die Bestrahlungsintensität kann über die Veränderung der Schlitzweite des Monochromators variiert werden (siehe Kapitel 3.2.3). Für verschiedene Schlitzweiten ist die resultierende Strahlungsintensität in der Aerosol-Bestrahlungskammer in Diagramm

7 gegeben. Die Kurven für eine Schlitzweite von  $> 4\text{ mm}$  sind nicht vollständig, da die Photodiode in diesem Bereich in die Sättigung läuft und die Strahlungsintensität nicht mehr messen kann.

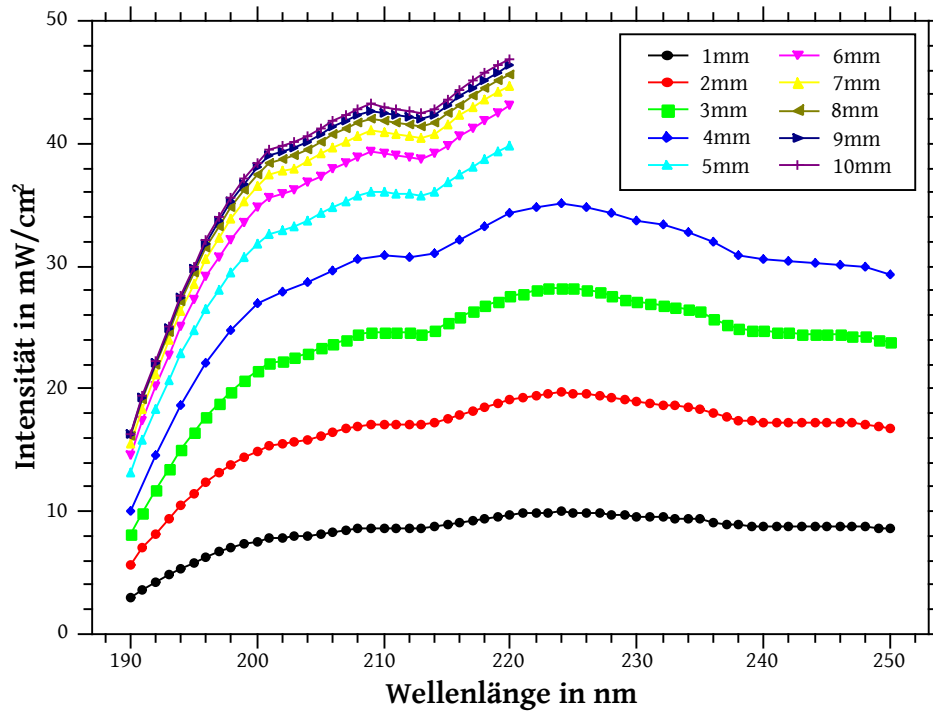


Diagramm 7: Ausgangsseitige Strahlungsintensität für verschiedene Schlitzweiten in mm.

Aus diesen Werten kann die Photonenstromdichte berechnet werden. Für eine Schlitzweite von  $4\text{ mm}$  ist diese in Diagramm 58 im Anhang auf Seite 172 dargestellt. Hieraus kann direkt die Anzahl der Photonen berechnet werden, die im Mittel pro Sekunde auf ein Partikel einer definierten Trefferfläche auftreffen. Für ein Partikel mit einem Durchmesser von  $x = 50\text{ nm}$  beträgt dieser Wert ca.  $200.000\text{ Photonen/s}$ . Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass diese Werte stark von denen der ersten Photodiode abweichen, sodass nicht sichergestellt werden kann, ob die herstellerseitig ausgeführte Kalibrierung korrekt erfolgt ist. Da im Rahmen dieser Arbeit jedoch lediglich die relative Strahlungsintensität benötigt wird, ist die Größe der absoluten Werte kein maßgebendes Kriterium.

Wird die erreichte Aufladungswahrscheinlichkeit mit Werten aus der Literatur verglichen z. B. mit Schleicher et al. (1993), so lassen sich für kleine Partikel ( $3\text{ nm}$ ) Werte von etwa  $10^4$  Photonen pro erfolgter Aufladung finden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für größere Partikel ein Wert von etwa  $10^5$  Photonen bestimmt. Verglichen mit dem Erwartungswert für ebene Oberflächen, der für die gegebenen Rahmenbedingungen im Bereich von  $10^6$  liegen würde, sind die Resultate zumindest gut einzuordnen und auf Basis der verbesserten Photoausbeute sehr kleiner Partikel zu erklären.

## 3.2 Mess- und Regelgrößen

### 3.2.1 Erfassung der Partikelkonzentration

Um die Partikelkonzentration der Aerosolpartikel zu erfassen, wird ein Kondensationspartikelzähler eingesetzt. Dieses Gerät besitzt den Vorteil, dass es Partikel unabhängig von ihrer Ladung erfasst und zählen kann. Die Partikel werden durch Aufkondensation einer Arbeitsflüssigkeit vergrößert, wobei sie selbst als Kondensationskeime dienen. Das Aerosol wird mit der Arbeitsflüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur, der *Sättigertemperatur*, gesättigt und im Anschluss auf die *Kondensator-Temperatur* abgekühlt, wobei sich der übersättigte Dampf an den Partikeln niederschlägt und sie somit vergrößert.

Die vergrößerten Tröpfchen sind dann groß genug, um optisch detektiert zu werden, jedoch geht für die Analyse die eigentliche Größe der Aerosol-Partikel verloren, da die Partikelvergrößerung durch Aufkondensation nicht rückführbar auf den Kondensationskeimdurchmesser erfolgt (Stolzenburg and McMurry, 1991). Wichtige Einflussgrößen auf den Kondensationsprozess sind die Arbeitsflüssigkeit, die gewählten Temperaturen bzw. deren Differenz sowie die Aerosolpartikel selbst. Der kritische Partikeldurchmesser  $d_k$  beschreibt, ab welcher Übersättigung  $S$  auf welcher Partikelgröße  $d_k$  (Kelvin-Durchmesser) Material kondensiert.

$$d_k = \frac{4 \cdot \bar{v} \cdot \gamma}{R \cdot T \cdot \ln(S)} \quad (3.17)$$

Hierbei beschreibt  $\bar{v}$  das molare Volumen der Arbeitsflüssigkeit,  $\gamma$  die Oberflächenspannung,  $T$  die Temperatur und  $S$  die Übersättigung aus  $P/P_0$ . Die Übersättigung kann jedoch nicht beliebig groß gewählt werden, da ab einem bestimmten Bereich die homogene Nukleation einsetzt, d. h. die Arbeitsflüssigkeit kondensiert auch ohne Kondensationskeim, und es bilden sich Tröpfchen, die nur aus Arbeitsflüssigkeit bestehen und fälschlicherweise mitgezählt werden. Die untere detektierbare Partikelgröße lässt sich auch durch die Oberflächenspannung der Arbeitsflüssigkeit verändern, da der kritische Radius von der Oberflächenspannung der Arbeitsflüssigkeit abhängt, gegen die bei der Kondensation Arbeit verrichtet werden muss.

Der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Kondensationspartikelzähler *UF-CPC 200* der Fa. Palas (Karlsruhe) verwendet als Arbeitsflüssigkeit Butanol, die Sättigertemperatur beträgt 35 °C und die Kondensatortemperatur 15 °C. Mit diesen Werkseinstellungen ist die Detektierbarkeit von Partikeln bis hinunter zu einer Partikelgröße von 2,5 nm gegeben. Das Gerät arbeitet mit einer Sättigerkammer, in welcher die Arbeitsflüssigkeit spi-

ralförmig an den Wänden hinunterläuft, während der Aerosolstrom vertikal nach oben strömt und so mit der Arbeitsflüssigkeit gesättigt wird. Dieser Aufbau verzichtet auf einen mit der Arbeitsflüssigkeit getränkten Schwamm und bietet somit die Möglichkeit, verschiedene Arbeitsflüssigkeiten einzusetzen, woraus sich die Bezeichnung **Universal-Fluid Condensation Particle Counter** ableitet.

Nach der Sättigerkammer gelangt der Aerosolstrom in die Kondensationskammer, wo durch den eintretenden Kondensationsvorgang Tröpfchen gebildet werden, welche mittels einer Düse vor einem Streulichtmessgerät fokussiert werden. Die Besonderheit des hier eingesetzten CPC besteht in der Verwendung eines Streulichtmessgerätes, welches aufgrund des von den einzelnen Partikeln gestreuten Lichtes nicht nur eine Lichtstreuung an sich erfasst, um über das Zählen dieser Peaks die Partikel an sich zu zählen, sondern auch über die Intensität des Streulichtes die Tröpfchengröße bestimmen kann. Hieraus lässt sich zwar keine Partikelgröße ableiten, doch dient es in erster Linie der Prozesskontrolle. So stellt ein ausreichend großer Kondensationsdurchmesser die korrekte Funktion der Sättiger- und Kondensatoreinheit sicher. Die Aerosolkonzentration berechnet sich aus der Anzahl der gezählten Partikel wie folgt

$$C_n = \frac{\Delta N}{\Delta t} \cdot \frac{1}{\dot{V}} \quad (3.18)$$

hierbei beschreibt  $C_n$  die Anzahlkonzentration der Partikel,  $\Delta N$  die Anzahl im Zeitintervall  $\Delta t$  und  $\dot{V}$  den Volumenstrom, welcher zu diesem Zeitintervall das Messvolumen durchströmt hat. Die maximal erfassbare Partikelkonzentration des hier eingesetzten CPCs beträgt  $10^7 \text{ P/cm}^3$ . Die Messungenauigkeit wird mit 5 % auf den Anzeigewert angegeben.

### 3.2.2 Steuerung der Hochspannungsquellen

Um verschieden große Partikel mittels des DMA zu klassieren oder den Elektroabscheider ein- und auszuschalten, sind Hochspannungsnetzteile mit steuerbarer Ausgangsspannung notwendig. Um den Prozess zu automatisieren, wurde entschieden, diese mittels PC-Interface auszustatten, um die Spannung automatisiert einzustellen. Aufgrund der hohen Preise wurde eine Eigenentwicklung auf Basis eines kommerziellen Hochspannungsmoduls mit Analogeingang eingesetzt, welches im folgenden kurz vorgestellt werden soll.

Als Hochspannungsgenerator wird ein Hochspannungsmodul HNCE 10.000 der Firma Heinzinger (Rosenheim) verwendet. Dieses Modul besitzt eine maximale Ausgangsspannung von 10.000 V bei einem maximalen Strom von 0,2 mA. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ausgangsspannung wird vom Hersteller mit einem Fehler  $< 0,1\%$  sowie  $< 0,05\%$  angegeben. Dies entspräche im ungünstigsten Fall einer maximalen Abweichung von 10 V bezogen auf den Sollwert der maximal möglichen Ausgangsspannung. Die Spannung und der Strom werden über einen Analogeingang programmiert, wofür eine Referenzspannungsquelle zur Verfügung steht. Mittels Spannungsteiler kann so ein beliebiger Wert zwischen 0 V und der maximalen Ausgangsspannung von 10.000 V eingestellt werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das Gerät erst ab 1 % der maximalen Ausgangsspannung spezifiziert ist, was etwa 100 V entspricht.

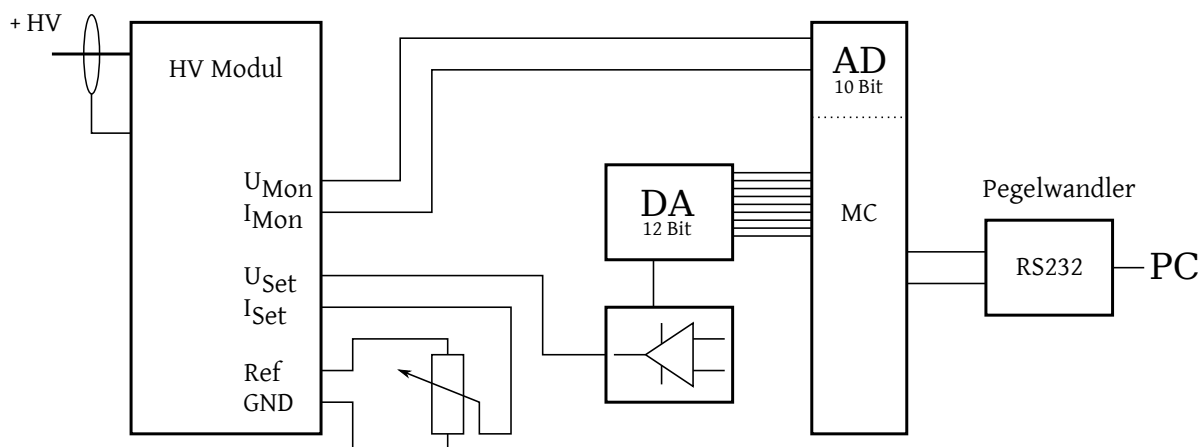


Abbildung 14: Prinzipzeichnung des Aufbaus zur regelbaren Hochspannungsquelle.

Zur computerbasierten Steuerung wird ein 8-Bit Microcontroller verwendet, dem ein 12-Bit Digital-Analogwandler (DA) der Firma Analog Technologies (AD7545) mittels 12-Bit parallel-Interface zugeschaltet ist. Der Ausgang des DA-Wandlers wiederum wird mittels Operationsverstärker zwischen GND und der 10 V-Referenzspannung des HV-Moduls verstärkt, sodass es möglich ist, die Soll-Spannung des HV-Moduls mit einer

12-Bit Auflösung einzustellen. Dies entspricht  $2^{12}$  Spannungen oder einer Schrittweite von etwa 2,44 V. Die Programmierung des maximalen Stromes erfolgt per Potentiometer, da hiermit lediglich eine Strombegrenzung eingestellt wird, welche bei einem DMA eher der Betriebssicherheit dient, da mit zu vernachlässigenden, sehr geringen Strömen zu rechnen ist. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 14 gegeben.

Das Hochspannungsmodul verfügt zudem über Monitor-Ausgänge, welche eine geringe, zur Ausgangsspannung und -Strom proportionale, Spannung liefern, welche mit dem im Mikrocontroller integrierten Analog-Digital-Wandler (AD) mit einer Auflösung von 10 Bit aufgenommen wird. Aufgrund der Ungenauigkeit des integrierten Wandlers bietet diese Spannung jedoch nur einen groben Richtwert und dient somit nur der Sicherstellung, dass die Hochspannung eingestellt wurde und nicht z. B. durch einen Kurzschluss oder einen Leckstrom gestört wird. Beides lässt sich auch aufgrund des sehr geringen eingestellten Ausgangsstromes im Bereich weniger  $\mu\text{A}$  gut mit der geringen Auflösung erfassen.

Die Soll-Werte sowie die aktuellen Ist-Werte werden vom Mikrocontroller erfasst und mit  $> 10\text{ Hz}$  mit dem Steuerungscomputer über die serielle RS-232 Schnittstelle ausgetauscht. Zur Anpassung der 5 V-TTL-Logik des Mikrocontrollers an das 12 V-Signal der seriellen Schnittstelle wird ein Pegelwandler eingesetzt, welcher die Schnittstelle zudem gegen statische Entladung schützt. Kalibrierungen mittels Hochspannungsmesssonde ergaben einen maximalen, wiederholbaren Fehler von  $< 15\text{ V}$  vom Sollwert über den gesamten Arbeitsbereich. Hierzu wurde lediglich eine aus einer ersten Kalibrierung erstellte Kalibrierkurve genutzt und digital am Steuerungscomputer hinterlegt. Die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der computersteuerbaren Ausgangsspannung ist ausreichend für die geplante Anwendung als Spannungsquelle für den DMA, da durch die Auflösung genug Spannungen und somit Partikelgrößenklassen eingestellt werden können.

Die Hochspannungsquelle wird zweimal gefertigt und für die Steuerung der DMA-Spannung sowie für den Elektroabscheider eingesetzt. Die Stromversorgung der Hochspannungsquelle ist vom Mikrocontroller ein- und ausschaltbar. Dies wird für den Elektroabscheider genutzt, sodass nicht nur eine Ausgangsspannung von 0 V gewählt, sondern zusätzlich die gesamte Hochspannungsquelle abgeschaltet wird. Dies liegt darin begründet, dass sich nach langen Messreihen von mehreren Stunden eine geringe Offset-Spannung am Elektroabscheider messen ließ, welche dafür sorgte, dass feinste Partikel ungewollt abgeschieden wurden, auch wenn der Elektroabscheider eigentlich ausgeschaltet und die Soll-Ausgangsspannung auf 0 V eingestellt war. Durch die komplette Abschaltung der Hochspannungsquelle bei deaktiviertem Elektroabscheider ließ sich dieses Problem einfach beheben.

### 3.2.3 Steuerung der Wellenlänge

Der eingesetzte *triple grating turret monochromator TMS300* der Firma Bentham (Reading, Großbritannien) nutzt das Prinzip des Czerny-Turner-Monochromators, welches in Abbildung 15 dargestellt ist. Hierfür wird das polychromatische Licht der 30 W Deuterium-Lampe zunächst mit einer Linse auf den Eingangsspalt des Monochromators (Schlitz 1) fokussiert. Von dort wird es parallel auf ein drehbar gelagertes optisches Gitter (2400  $\text{grooves}/\text{inch}$  für Wellenlängen von etwa 190 bis 300 nm) geleitet, welches das Licht am Gitter je nach Wellenlänge verschieden bricht und somit verschiedene Wellenlängen in verschiedenen Winkeln reflektiert. Durch einen zweiten Spiegel wird das Licht nun wellenlängenselektiv zum Ausgangsschlitz des Monochromators reflektiert.

Somit können durch die verschiedenen Winkel des Gitters verschiedene Wellenlängen den Schlitz passieren, und durch die Variation der Breite des Ausgangsschlitzes (Schlitz 2) kann die Dispersion, also die Breite der Verteilung der selektierten Wellenlänge eingestellt werden. Durch Variation der Breite des Eingangsschlitzes (Schlitz 1) lässt sich einstellen, wie viel polychromatisches Licht den Monochromator erreicht, und somit schlussendlich die Ausgangsintensität beeinflusst.

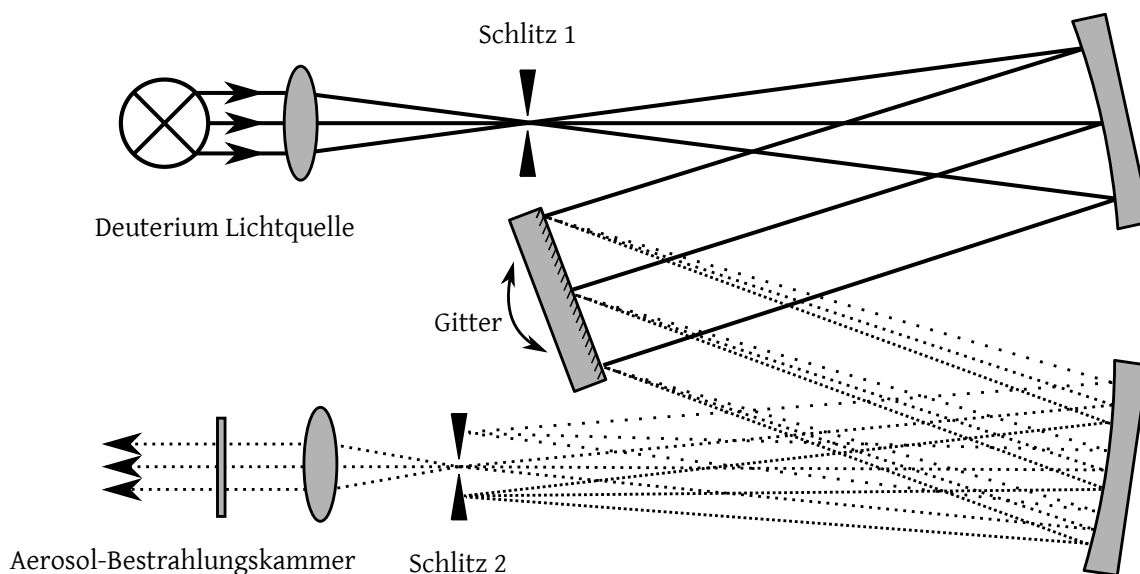


Abbildung 15: Prinzipzeichnung des Aufbaus des Monochromators und der Lichtquelle.

Aufgrund des breiten Emissionsspektrums der Deuterium-Lampe entsteht in ihrem Lichtgang Ozon, sofern Sauerstoff vorhanden ist. Da Ozon sowohl lackierte Oberflächen angreift als auch selbst Licht im verwendeten UV-Bereich absorbiert und somit die Intensität des zur Verfügung stehenden Lichtes verringert, wurde entschieden, den gesamten Monochro-



mator einschließlich der Lichtquelle bis hin zur Glasscheibe, welche den Monochromator vom Aerosol abtrennt, mit Stickstoff zu spülen. Hierdurch wird eventueller Restsauerstoff verdrängt und es kann sichergestellt werden, dass kein Staub in die Optik gelangt, da über eventuell vorhandene Öffnungen nur Stickstoff ausströmen, aber keine partikelbeladene Umgebungsluft einströmen könnte.

Um das UV-Licht möglichst gleichmäßig in die Strahlungskammer zu führen, ist hinter dem Ausgangsschlitz des Monochromators eine Kollimatorlinse vorgesehen. Diese besteht aus  $\text{MgF}_2$ , damit ihre Transmission im UV-Bereich möglichst hoch ist. Ein weiterer Vorteil von  $\text{MgF}_2$  zu z. B.  $\text{NaCl}$  ist, dass dieses Material nicht sonderlich hygroskopisch ist und daher deutlich weniger empfindlich und somit praktisch wartungsfrei.

Der Monochromator wird mittels USB-Schnittstelle mit dem Steuerungscomputer verbunden, und eine Binärbibliothek in Form einer DLL (**D**ynamic **L**ink **L**ibrary) wird zur Kommunikation mit dem Monochromator verwendet. Diese arbeitet mit einer Konfigurationsdatei, welche sämtliche technische Konfiguration des Monochromators enthält und ein direktes Ansteuern einer Wellenlänge in nm, sowie der Schlitzbreite des Eingangsschlitzes (1) in mm zulässt. Die Dispersion kann lediglich manuell eingestellt werden, indem verschiedene Schlitzbreiten für den Ausgangsschlitz (2) gewählt werden. Hierbei wird im normalen Betrieb eine Dispersion von 7,5 nm mit einer Schlitzweite von 5,56 mm eingestellt. Durch Verwendung eines schmaleren Schlitzes von 0,74 mm kann die Dispersion auch auf 1 nm eingestellt werden. Die zur Verfügung stehende Intensität des Lichtes ist damit natürlich entsprechend geringer.

### 3.2.4 Steuerung der Prozesstemperaturen

Für die Versuchsdurchführung sollen einige temperaturabhängige Effekte beobachtet werden. Dies ist insbesondere für die Zersetzungskinetiken der Metallnitratre sowie der Temperaturabhängigkeit der Adsorbate und Kondensate wichtig. Aus diesem Grund wurde entschieden, zwei steuerbare Rohröfen in das System zu integrieren. Überdies wurde eine beheizbare Bestrahlungskammer nachgerüstet, diese ist in Kapitel 6.3 eingehend beschrieben. Für die Prozesstemperaturen werden steuerbare Öfen der Firma Carbolite Gero (Neuhausen) eingesetzt, deren PID-Regler über die serielle Schnittstelle angesprochen werden kann.

Es ist somit möglich, die Soll- sowie die aktuelle Ist-Temperatur der beiden Rohröfen mit einer Frequenz von etwa 2 Hz abzurufen. Hiermit ist es möglich, über den PC gesteuerte Temperaturrampen zu fahren. Dies ist insbesondere aufgrund der langsamen

Wärmeübertragung im Inneren der Rohröfen wichtig. Wird die Soll-Temperatur zu schnell angefahren, kann es einerseits zu einem Überschwingen des Reglers kommen, d. h. statt der eingestellten Temperatur erreicht der Ofen zunächst eine höhere Temperatur, andererseits ist der Wärmetransport im Ofen zu langsam, sodass die Soll-Temperatur reglerseitig vielleicht schon erreicht ist, im Ofenrohr jedoch noch eine geringere Temperatur vorliegt.

Das Überschwingen sollte vermieden werden, da die Abkühlung des Ofens sehr langsam ist, insbesondere bei geringen Temperaturen, wie sie z. B. für die Verdampfung oder Sublimierung von PAKs benötigt werden. Für die Sicherstellung korrekter Temperaturen, z. B. bei der Untersuchung von Zersetzungskinetiken, werden die einzelnen in der SOP hinterlegbaren Temperaturpunkte (siehe Kapitel 3.6) daher mit einer einstellbaren Temperaturrampe in K/min angefahren. Durch die Wahl möglichst geringer Steigungen dieser Rampe kann eine nahezu isothermale Temperatúrausbreitung erreicht werden. Somit kann sichergestellt werden, dass die angezeigte Reglertemperatur auch der Ist-Temperatur im Reaktionsraum entspricht. Zudem ist die vom Computer vorgegebene Soll-Temperatur somit immer nur 1 K größer als die aktuelle Ist-Temperatur, sodass ein Überschwingen des Reglers zu jeder Zeit verhindert werden kann.

### 3.3 Definition und Bestimmung der Zielgrößen

Die zu erfassende Zielgröße des Systemes ist die konzentrationsbezogene Aufladungswahrscheinlichkeit  $Y_{CP}$ , wobei sie streng betrachtet aufgrund der vormals negativ geladenen Partikel auch als konzentrationsbezogene Entladungswahrscheinlichkeit bezeichnet werden kann. Die Definition dieser Messgröße ist Kapitel 2.2 zu entnehmen. Für die Bestimmung dieser Zielgröße sind demnach zwei Konzentrationen notwendig: die Gesamtkonzentration und die Konzentration der entladenen Partikel. Die Konzentrationen werden automatisch durch die Software zu den jeweils eingestellten Prozessparametern erfasst (Kapitel 3.6). Zur Bestimmung der Austrittsarbeit wird bei konstanter Partikelgröße und konstanten Prozessparametern die Wellenlänge im Bereich um die Austrittsarbeit des Materials variiert, sodass verschiedene Werte des partikelbezogenen Yields  $Y_{CP}$  erhalten werden. Durch die Verwendung von Photonenenergien unterhalb der Austrittsarbeit kann zudem ein Offset für die Datenkorrektur bestimmt werden, wie in Diagramm 8 dargestellt. Zur Bestimmung der Austrittsarbeit wird im linearen Bereich der Photoemissionskurve (II) eine lineare Funktion angefitet und der Schnittpunkt mit dem Mittelwert der Offsetkurve (I) gebildet. Die Auswertung erfolgt analog zu Halder and Kresin (2015).

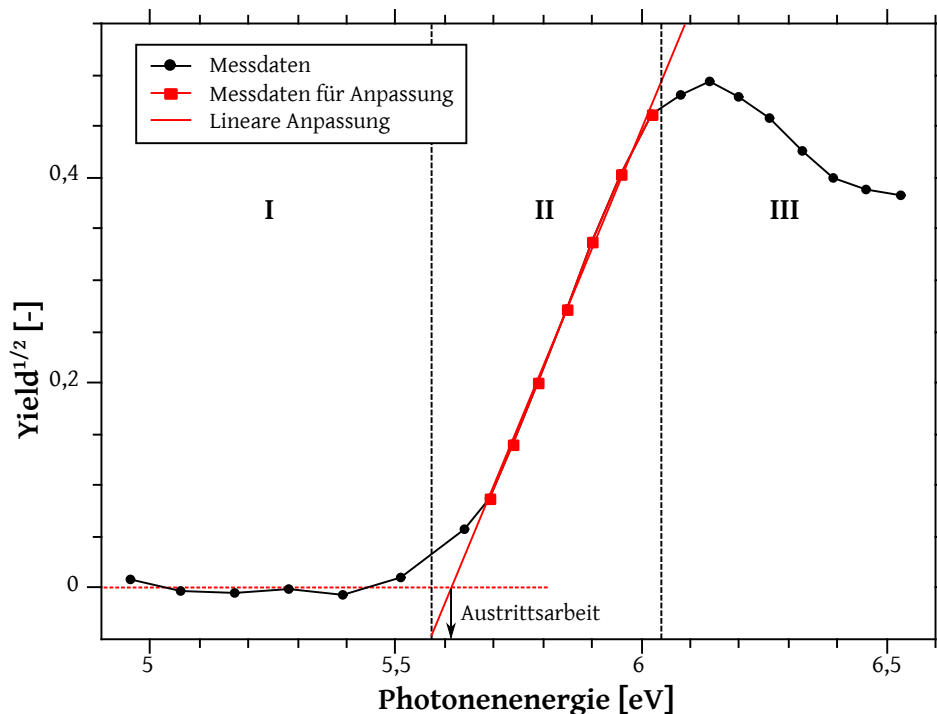


Diagramm 8: Darstellung der vom Gerät erfassten Aufladeeffizienz (Yield) für 100 nm große Nickeloxidpartikel für die jeweils eingestellte Photonenenergie. Die drei markierten Bereiche zeigen die jeweiligen Regime, wobei die lineare Interpretation der Messdaten in Bereich II der überwiegend einfachen Entladung von Partikeln durchgeführt wird.

### 3.4 Verfälschung der Messung durch Mehrfachladungen

Die hier verwendete Messmethode erfasst lediglich die Konzentration der entladenen Partikel. Dies bedeutet, dass mehrfach aufgeladene Partikel, die zunächst ebenfalls entladen, danach aber positiv geladen wurden, zur Konzentration der geladenen und damit der Konzentration der nicht beeinflussten Partikel gezählt werden. Dieser Fehler lässt sich mit einer einfachen Wahrscheinlichkeitsrechnung auf Basis einer Monte-Carlo Rechnung darstellen.

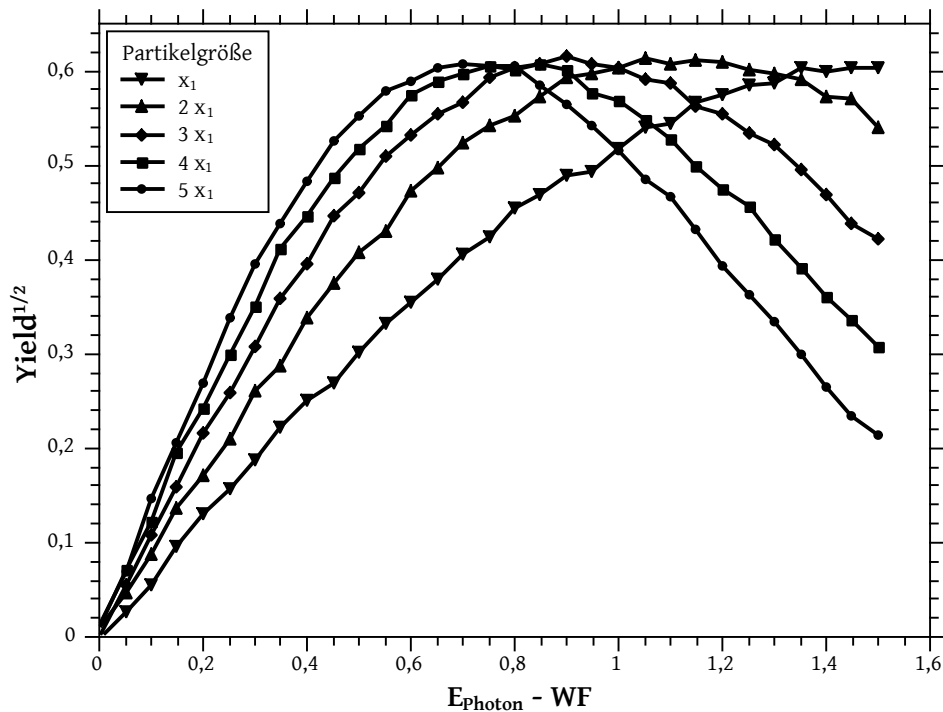


Diagramm 9: Resultate der Monte-Carlo-Simulation der wellenlängenabhängigen Aufladungswahrscheinlichkeit für verschieden große Partikel.

Für die Monte-Carlo Simulation wurde ein sehr einfaches Modell verwendet: Die Photonenausbeute der Fowler-Nordheim-Gleichung (Gl. 2.3) gibt die Wahrscheinlichkeit der Partikelaufladung in Abhängigkeit der Wellenlänge größer bzw. gleich der Austrittsarbeit  $WF$  (X-Achse) wieder. Der Partikeldurchmesser zum Quadrat definiert die Anzahl der auftreffenden Photonen, was der Anzahl der Würfe entspricht, um eine Zahl größer gleich der Aufladungswahrscheinlichkeit zu erhalten. Die Ladung wird entsprechend gezählt, wobei genau eine Ladung dem Entladen der Partikel entspricht, zwei und mehr Ladungen dann entsprechend als Mehrfachladungen gewertet werden. Die partikelgrößenabhängige Änderung der Austrittsarbeit wird nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse für eine solche Simulation sind für fünf verschiedene Partikelgrößen in Diagramm 9 gegeben.

Ein Vergleich der erhaltenen Messdaten mit denen einer von den Parametern her angepassten Simulation zeigt einen ähnlichen Verlauf. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Abnahme des Yields ab Erreichen einer Größe von etwa  $\sqrt{Y} = 0,5$  auf das nun übermäßige Vorhandensein von Mehrfachladungen zurückzuführen ist, wie in Diagramm 10 zu erkennen ist und vermutlich keine weiteren Effekte auftreten, wie z. B. bei Wong et al. (2001). Die Auswertung der Messdaten erfolgt jedoch lediglich im Bereich des linearen Verlaufs, welcher im Mittel bis etwa  $\sqrt{Y} = 0,4$  anhält (Vgl. Diagramm 8). Gleichzeitig zeigen diese Ergebnisse ebenfalls, dass das Auftreten von Mehrfachladungen ein rein statistischer Effekt ist und direkt mit dem Yield korreliert. D. h. je weniger Einfachentladungen auftreten, desto geringer sind die Mehrfachentladungen.

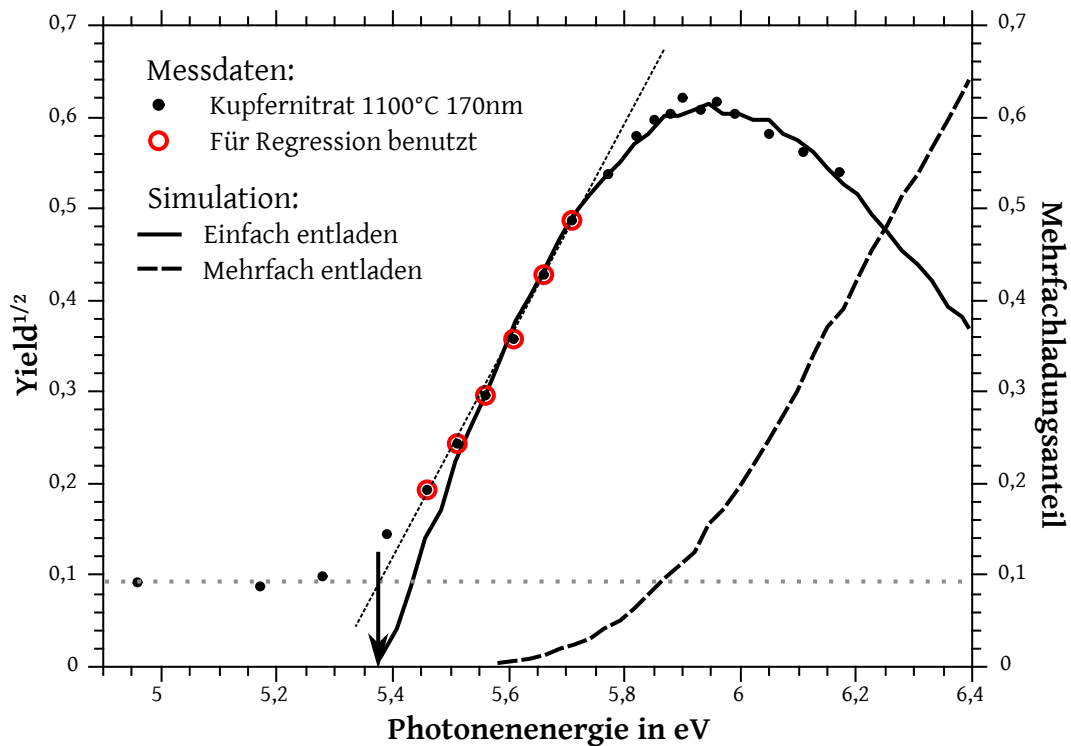


Diagramm 10: Resultate der durchgeführten Monte-Carlo-Simulation im Vergleich zu erhaltenen Messdaten für Kupferoxid-Partikeln aus bei 1100 °C kalzi-nierten Kupfernitratpartikeln. Der Mehrfachladungsanteil beschreibt das Verhältnis zu den Einfachladungen. Die aus den Messdaten ermittelte Aus-trittsarbeit wurde für die Simulation verwendet, die Messdaten wurden auf der Y-Achse um +0,04 verschoben für einen besseren Vergleich mit den Simulationsergebnissen.

Neben der oberen Grenze durch Mehrfachladung ist in den realen Messdaten auch eine untere Grenze erkennbar, ab der der Verlauf des Yields nicht mehr linear ist. Dies ist erkennbar ab  $\sqrt{Y} < 0,1$  in Diagramm 10. Es scheint so, als würden geringe Photonenen-

ergien zu einer verhältnismäßig überproportionalen Photonenausbeute führen, natürlich unter der Annahme, dass die hierfür angenommene Austrittsarbeit korrekt ist. Dieser Effekt ist aber auf die Dispersion des Monochromators (siehe Kapitel 3.2.3) zurückzuführen: Diese kann im Betrieb bei bis zu 7,5 nm liegen, sodass auch Photonen mit höherer Photonenenergie als der gewählten auftreten können, sodass es zu einem vorzeitigem auftreten der Photoemission kommen kann, auch wenn die Photoschwelle gemäß eingestellter Wellenlänge noch nicht erreicht ist. Daher erfolgt die Anpassung der linearen Interpolation an die Messdaten in einem Bereich von  $0,1 < \sqrt{Y} < 0,4$ , wie in Diagramm 11 für Messdaten verschiedengroßer Kupferoxid-Partikel gezeigt wird. Hiermit lässt sich das Problem der Mehrfachladung in Bereich (III) zuverlässig umgehen und die Abweichung vom linearen Verlauf in Bereich (I) kann ebenfalls ausgeschlossen werden, sodass lediglich Daten, die im linearen Bereich (II) liegen, für die Regression herangezogen werden, wie in Diagramm 11 gezeigt.

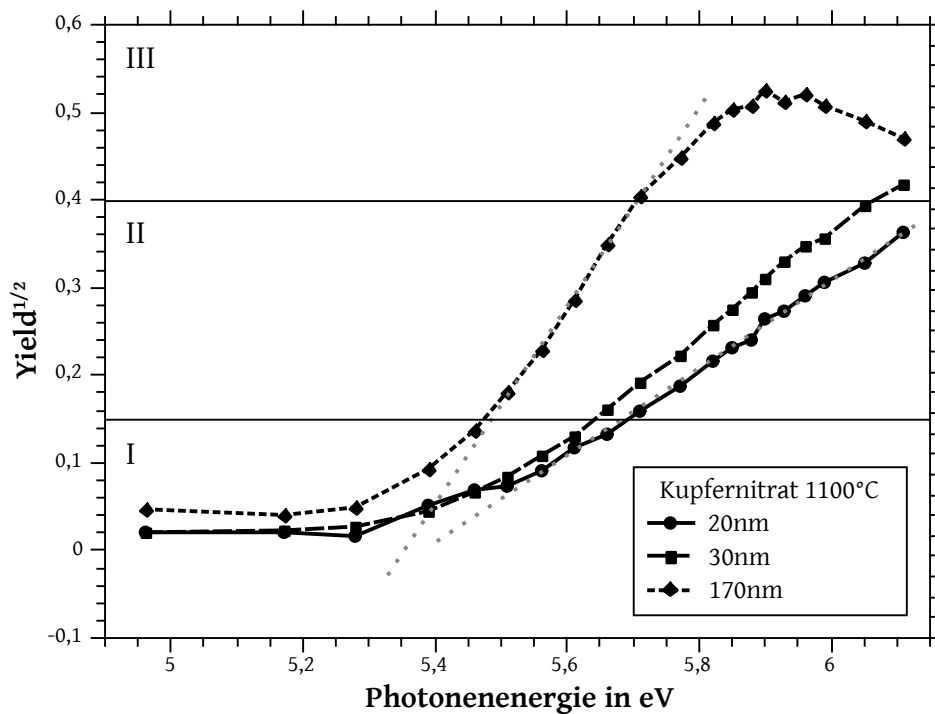


Diagramm 11: Messdaten für Kupferoxidpartikel verschiedener Größe. Die partikelgrößenabhängige Aufladungswahrscheinlichkeit sowie die Mehrfachladungen sind gut erkennbar. Die horizontalen Linien deuten den Anwendungsbereich der linearen Anpassung in Bereich (II) an, Bereich (I) zeigt die untere und Bereich (III) die obere Abweichung vom linearen Verlauf.

Werden die Daten der Simulation mit denen von Kirsch et al. (1996) in Diagramm 12 verglichen, so fällt eine interessante Gemeinsamkeit auf: Die Maximalwerte des Yields liegen dicht beieinander: Lt. Kirsch ist das Maximum etwa bei  $Y = 0,4$ , bei der hier durchgeführten Simulation bei  $\sqrt{Y} = 0,615$  d.h.  $Y = 0,38$ . Die von Kirsch durchgeführten Rechnungen beziehen sich ebenfalls auf einen konzentrationsabhängigen Yield bestehend aus der Konzentration der entladenen Partikel nach einer vorherigen Klassierung dividiert durch die Gesamtkonzentration und sind daher mit den hier durchgeführten Rechnungen vergleichbar. Obgleich bei Kirsch die Wellenlänge konstant gehalten und die Bestrahlungsenergie variiert wird und somit für einen konstanten Photonen-Yield nach der Fowler-Nordheim-Gleichung die Anzahl möglicher Photonen-Kollisionen mit den Partikeln verändert wird, wird bei der hier durchgeführten Simulation diese Anzahl als konstant angenommen und die Wahrscheinlichkeit, dass eben eine solche Kollision zu einem Entladungsvorgang auf Basis der Fowler-Nordheim-Gleichung führt, variiert.

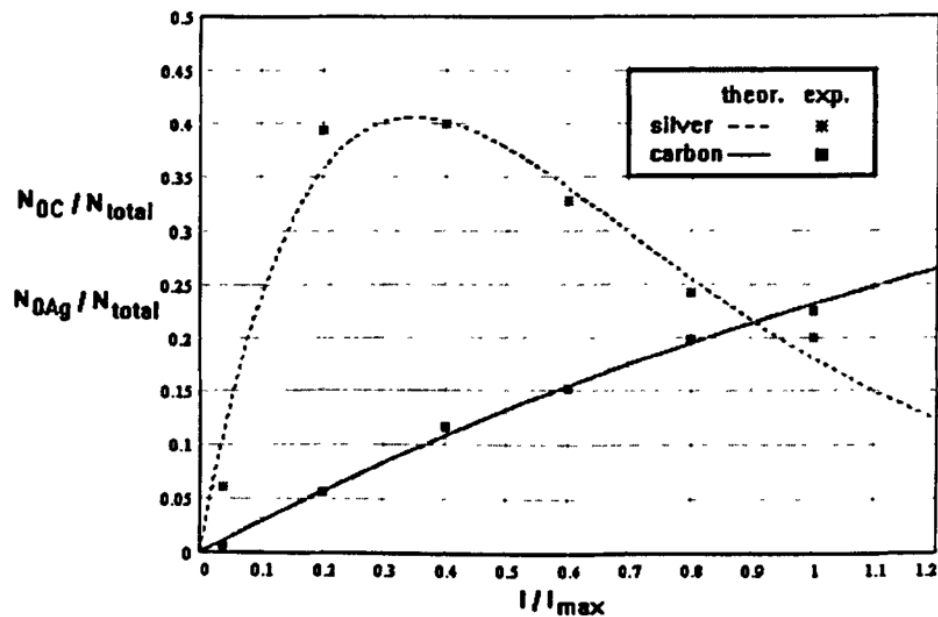


Diagramm 12: Theoretischer Verlauf der Partikelentladungswahrscheinlichkeit nach Kirsch unter der Verwendung einer konstanten Wellenlänge und unterschiedlicher Bestrahlungsintensität (X-Achse). Abbildung entnommen aus Kirsch et al. (1996).

### 3.5 Oberflächennormierte Messmethodik

Wie bereits in Kapitel 3.10 diskutiert, kann sich die Morphologie von Partikeln im Synthese- oder Modifikationsprozess verändern. Dies hat einen unmittelbaren Einfluss auf die Photoemissionseigenschaften des Partikelkollektives (Kapitel 2.3) und sollte daher vermieden werden. Aus diesem Grund folgte die Idee, die Messung auf die Oberfläche zu normieren, d. h., vergrößert sich die zur Verfügung stehende mittlere aktive Oberfläche der Partikelgrößenverteilung des Aerosols während des Prozesses, würde dies bei gleichbleibenden Photoemissionseigenschaften zu einer höheren Photoemission führen, da die mittlere Wechselwirkungsquerschnittsfläche  $\sigma_{\text{abs}}$  aller Partikel zunehmen würde. Zunächst sollte die Oberfläche parallel zur Bestimmung der Photoemission mittels Koronaaufladung erfasst werden, sodass der Einfluss einer sich ggf. ändernden Oberfläche bekannt ist, analog zu dem von Ammann et al. (1990) vorgestellten Messsystem. Die Nutzung eines DMA offeriert eine Methodik, welche differentielle Informationen über die Oberflächen liefern kann, d. h. eine Größenaufgelöste Analyse der jeweiligen Oberflächenzustände der Partikel ermöglicht. Dieses Prinzip soll im folgenden kurz vorgestellt werden.

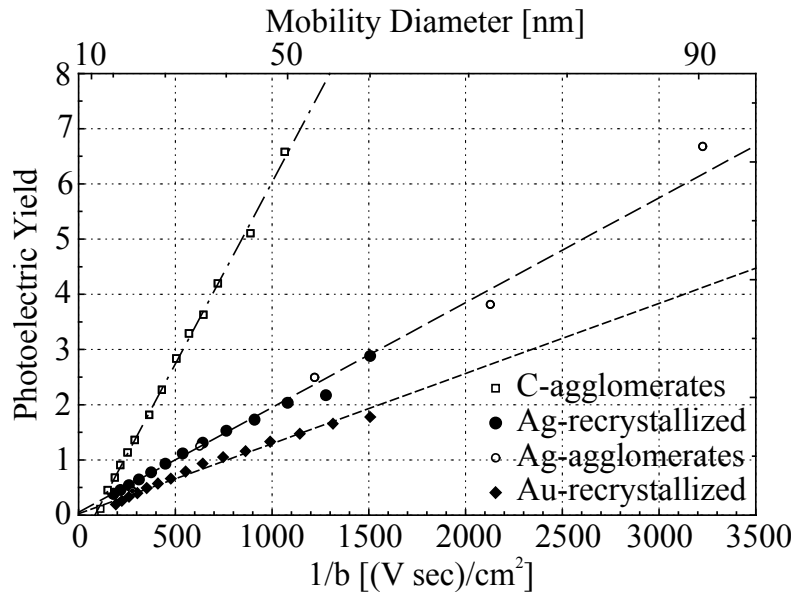


Diagramm 13: Verhältnis von Photoemissionsausbeute zu elektrischer Mobilität. Abbildung ist entnommen aus Keller et al. (2001).

Aus der in Gleichung 2.7 beschriebenen Proportionalität  $\frac{Y_{CP}}{E_q(\lambda)} \approx \propto \sigma_{\text{abs}} Y_{PE}$ , folgt, dass der messtechnisch bestimmte konzentrationsabhängige Yield  $Y_{CP}$  dividiert durch die Bestrahlungsstärke  $E_q(\lambda)$  proportional zur der Photonen ausbeute  $Y_{PE}$  multipliziert mit dem Photonenwechselwirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{abs}}$  ist. Die Bestrahlungsstärke kann durch eine geeignete Messeinrichtung erfasst und ggf. geregelt werden, wodurch sie bekannt und / oder konstant gehalten werden kann. Der konzentrationsabhängige Yield wird mittels CPC be-



stimmt. Dem Problem des unbekannten Photonenwechselwirkungsquerschnitts kann durch eine elegante Ausnutzung des von Keller et al. (2001) gezeigten Verhältnisses  $\sigma_{\text{abs}} \propto b$  begegnet werden (siehe Diagramm 13). Findet eine morphologische Änderung der Partikel statt (z. B. durch Versinterung von Agglomeraten) deuten die Berechnungen von Zhou et al. (2013) daraufhin, dass trotz der gleichen Mobilität der Wechselwirkungsquerschnitt und damit die Aufladungswahrscheinlichkeit zunehmen (siehe Diagramm 1 auf Seite 29).

Dem kann entgegen gewirkt werden, indem zu einer konstanten Mobilität stets die Austrittsarbeit ermittelt wird, sodass sich die Änderungen der Aufladungswahrscheinlichkeit in Folge des Wechselwirkungsquerschnittes ermitteln lassen. Durch die gleichbleibende Mobilität kann dann über die Änderung der Austrittsarbeit auf die Änderung der Morphologie geschlossen werden, sofern ausgeschlossen werden kann, dass sich die Materialzusammensetzung verändert hat. Dieser Punkt erfordert noch ein wenig Hintergrundwissen zum Prozess, da noch nicht klar getrennt werden kann, welcher Einfluss z. B. auf die Austrittsarbeit (Chemische Veränderung durch z. B. Adsorbate oder morphologische durch Versinterung und größere Primärpartikel) vorliegt. Hierfür kann jedoch die in dem System integrierte SMPS-Funktion (Nutzung des DMA und des CPC zur Ermittlung einer Partikelgrößenverteilung) hilfreich sein, da z. B. eine Versinterung die Partikelgrößenverteilung zu kleineren Partikeln verschieben würde.

Keller konnte zeigen, dass sich die Photonenausbeute proportional zur elektrischen Mobilität im Bereich kleiner Partikel verhält. Der Projektionsquerschnitt, welcher für eine Klassierung der Partikel nach ihrer Mobilität sorgt, ist gleichzeitig der Projektionsquerschnitt, welcher mit den auftreffenden Photonen wechselwirkt, multipliziert mit der materialabhängigen Wahrscheinlichkeit, dass ein Photon definierter Energie ein Elektron herauszulösen vermag. Werden lediglich Partikel mit einer konstanten Mobilität und Morphologie verwendet, bleibt auch der Photonenwechselwirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{abs}}$  der Partikel konstant. Die Messmethode mit vorgeschaltetem DMA ist daher als Oberflächen-normiert anzusehen, da eine eventuell auftretende Verschiebung der Partikelgrößenverteilung durch eine Änderung der mittleren Oberfläche (nicht aber durch morphologische Änderungen, siehe oben) der Partikel keinen Einfluss auf die Messung hätte, da nach dem DMA stets Partikel mit derselben Mobilität und daher mit demselben Photonenwechselwirkungsquerschnitt untersucht werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass mehrfach geladene Partikel, die fälschlicherweise vom DMA klassiert wurden, im selben Verhältnis häufiger von Photonen getroffen werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Effekte weitestgehend aufheben und somit sogar eine Korrektur der bei größeren Partikelgrößen ( $x > 100 \text{ nm}$ , Annahme eines Boltzmann-Ladungsgleichgewichtes infolge des Soft-X-Ray Neutralisators) auftretenden Mehrfachladungen zu Folge hat. Die im selben Verhältnis

anwachsende Projektionsfläche fängt nun doppelt so viele Photonen ein, sodass die Wahrscheinlichkeit zur zweifachen Entladung (unter Vernachlässigung des Coulomb-Potentials) etwa so hoch ist, wie die der einfach geladenen, kleineren Partikel.

### 3.6 Konzeptionierung der Steuerungssoftware

Aufgrund der zahlreichen veränderbaren Prozessparameter wurde entschieden, den Versuchsaufbau zu automatisieren und die dafür notwendige Software mit einer grafischen Benutzeroberfläche (GUI, **G**raphical **U**ser **I**nterface) auszustatten. Dies ermöglicht dem Benutzer eine schnelle Übersicht über sämtliche Prozessparameter während der Versuchsdurchführung sowie eine einfache Zusammenstellung der zu erfassenden Daten. Dies geschieht durch das Anlegen einer SOP (**S**tandard **O**peration **P**rocedure), welche sämtliche zu erfassenden Messgrößen sowie die Steuerung der beeinflussbaren Größen enthält und vom Computer Schritt für Schritt abgearbeitet wird. Das Prinzip dieser SOP besteht darin, Abläufe zu vereinheitlichen. So kann eine SOP für die Erfassung einer bestimmten Prozesseigenschaft erstellt werden und fortan immer wieder erneut ausgeführt werden, ohne die notwendigen Parameter für weitere Versuche erneut einzugeben. Die Messung wird zeilenweise durchgeführt, d. h. jede SOP besteht aus verschiedenen Zeilen mit Befehlen für folgende Systembestandteile

- Wellenlänge für den Monochromator
- Spannung für den DMA
- Temperatur für den Rohrofen

Diese können verschieden sein, müssen es aber nicht. Soll beispielsweise die Austrittsarbeit für Partikel derselben Mobilität bestimmt werden, so sollte dies sinnvollerweise unter konstanten Prozessparametern (Ofentemperatur) geschehen. D. h. für die Bestimmung der Austrittsarbeit werden die DMA-Spannung und die Ofentemperatur konstant gehalten und nur die Wellenlänge des Monochromators variiert. Soll hingegen der Einfluss der Temperatur auf einen Reaktionsfortschritt oder generell die Veränderung der Photoemissionsrate einer konstanten Partikelgröße bestimmt werden, bietet es sich an, die Wellenlänge sowie die DMA-Spannung konstant zu halten, dafür aber die Ofentemperatur über verschiedene Schritte zu erhöhen, wobei die Schritte aufgrund der verzögerten Wärmeübertragung mit einer Temperaturrampe geringer Steigung (z. B. 2 K/min) angefahren werden. Hieraus resultieren weitere notwendige Parameter, wie neben der Steigung der Temperaturrampe auch spezifische Wartezeiten, da z. B. nach Änderung der DMA-Spannung einige Zeit vergeht, bis diese Systemänderung sämtliche Verweilzeiten des Systems durchlaufen hat. Selbiges gilt auch für die Wellenlänge. Dazu kommt die Zeit, die es in Anspruch nimmt, z. B. die Wellenlänge des Monochromators mechanisch zu verändern. Hierfür sind sinnvolle Standardwerte hinterlegt, die jedoch ggf. verändert werden können. Eine schematische Darstellung des Prozessablaufes der Software ist in Abbildung 16 gegeben.

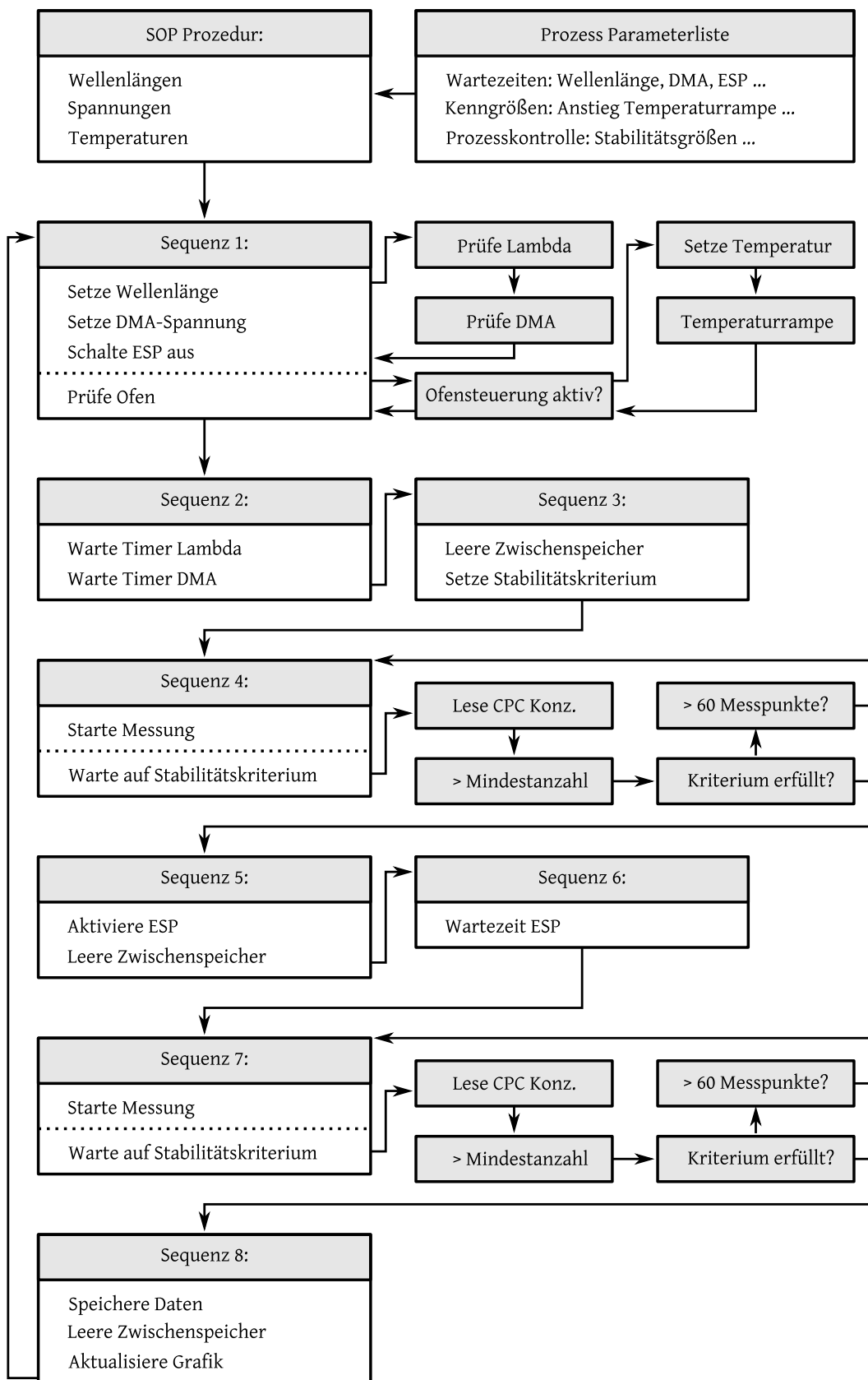


Abbildung 16: Ablaufschema der computergestützten Messprozedur.

Aufgrund der Tatsache, dass lediglich ein CPC zur Verfügung steht, jedoch zwei Konzentrationen nacheinander erfasst werden müssen, nämlich die der geladenen und ungeladenen Partikel sowie die Konzentration der nur ungeladenen Partikel, muss sichergestellt werden, dass sich die Konzentration  $C$  der Partikel während der Messung nicht zu stark ändert und somit die Messung verfälschen könnte. Dies wird durch die Einführung eines sogenannten *Stabilitätskriteriums* erreicht. Hierfür wird zunächst eine Mindestanzahl an notwendigen Messpunkten definiert, welche gemessen werden muss, bevor das Stabilitätskriterium überprüft wird. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 17 gegeben.

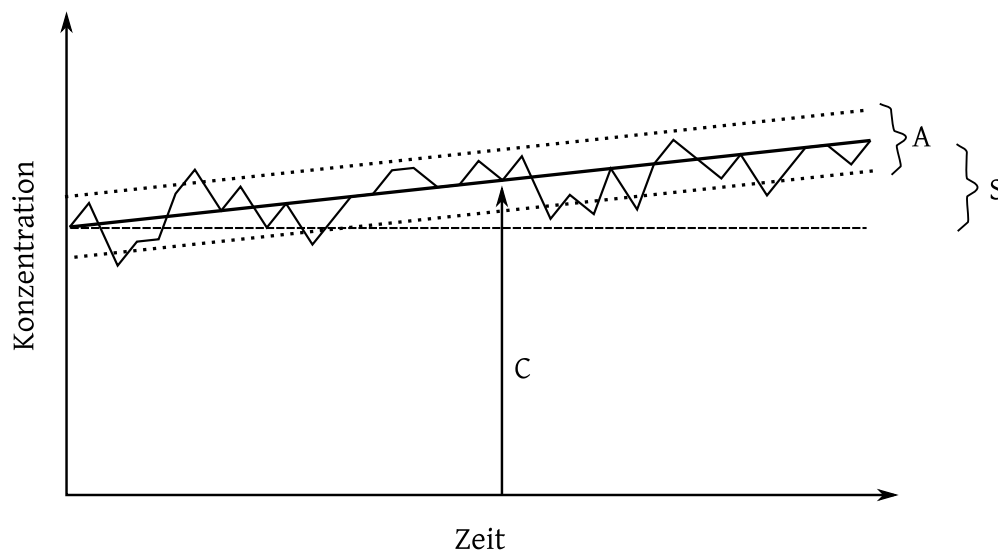


Abbildung 17: Prinzipieller Ansatz des Stabilitätskriteriums zur Überwachung von Konzentrationsschwankungen bei Verwendung von nur einem CPC.

Damit die Messung als stabil gilt, müssen innerhalb von weiteren 50 Messpunkten sowohl die Steigung  $S < 0,5\%$  vom Mittelwert als auch die Standardabweichung aller Messwerte  $A < 1\%$  sein. Diese Grenzen lassen sich jedoch ebenfalls mit einem einstellbaren Faktor verändern. Werden diese Grenzen nicht innerhalb von insgesamt 60 Messungen, die etwa 60 Sekunden entsprechen, erreicht, so beginnt der jeweilige Messzyklus von vorne. Dies kommt während realer Messung von Zeit zu Zeit vor und kann durch allgemeine Prozessstörungen, zu geringen Wartezeiten nach dem Einstellen von Prozessparametern oder Temperaturdrifts hervorgerufen werden. Zur Sicherstellung der Ereignisse werden auch die verworfenen Messdaten gespeichert und mit einem Marker versehen, dass sie nicht verwendet wurden. Die einzelnen Sequenzen werden so lange wiederholt, bis das Stabilitätskriterium eingehalten wird. Dies kann jedoch für besonders instabile Prozesse oder Prozesse mit hoher Signalschwankung auch in den Programmooptionen deaktiviert werden.

In diesem Fall wird der Mittelwert der Konzentration nach 60 Messpunkten genutzt, auch wenn das Stabilitätskriterium nicht erfüllt wird.

Durch die Verwendung des Stabilitätskriteriums sowie die Mittelwertbildung über mindestens 10 Messwerte mit entsprechend geringem Drift und Standardabweichung kann eine sehr hohe Auflösung der jeweiligen Konzentration erreicht werden. Die Daten werden in einem CSV-Format fortlaufend auf der Festplatte gesichert, sodass eine Auswertung auch nach einem Systemabsturz bis zu dem erreichten Messpunkt hin möglich ist. Dies ist eine Programmfunktion, die insbesondere bei langwährenden Messungen von Vorteil ist. Zur Auswertung der Messdaten stehen ebenfalls zwei Methoden zur Verfügung: Nach Fertigstellung der Messprozedur kann eine einfache Zusammenfassung der Ergebnisse gesichert werden. Diese entspricht den eingestellten Prozessparametern sowie den jeweils dazu ermittelten Konzentrationen und dem daraus berechneten Yield. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die während der Messung erstellten Daten auszuwerten, die sämtliche Prozessparameter enthalten. Da diese Daten groß und umfangreich sind, ist hierfür eine weitere Software erstellt worden. Diese besitzt ebenfalls eine GUI, sodass neben einer einfachen Übersicht über den Verlauf der erfassten Prozessdaten auch eine Umrechnung oder der Export entsprechender Prozessdaten möglich ist. Zudem lassen sich bestimmte Kenngrößen berechnen, wie beispielsweise die Austrittsarbeit, sofern die Messprozedur die dafür notwendigen Parameter verändert hat. Zudem ist eine Anwendung der in Kapitel 2.2 beschriebenen Korrekturfunktionen auf Grundlage der Mess- und Kalibriergrößen des Systems möglich.

### 3.7 Systemantwort auf Betriebsparameteränderungen

Zunächst soll untersucht werden, ob die in der Software hinterlegten Wartezeiten ausreichend lang sind, um die sich einstellenden Konzentrationsänderungen sicher zu erfassen. Hierbei sollte die Wartezeit so lange wie nötig aber so kurz wie möglich gehalten werden, um eine hinreichend schnelle Messung zu gewährleisten. Es wird die Systemantwort auf eine Änderung der DMA-Spannung untersucht. Hierbei wird zur Einfachheit zunächst eine Spannung von 0 V gewählt, bei der keine Partikel klassiert werden, welche dann zu einem in Diagramm 14 markierten Zeitpunkt auf 2000 V geändert wird. Somit werden ab diesem Zeitpunkt im DMA Partikel mit einem bestimmten mobilitätsäquivalenten Durchmesser klassiert. Bis diese jedoch bis zum CPC gelangen, müssen diese zunächst die Bestrahlungskammer und den Elektroabscheider passieren (siehe Abbildung 11). Die hieraus resultierende Signalverzögerung ist in den jeweiligen Diagrammen als Abweichung der CPC-Daten zu der gestrichelten verzögerungsfreien, theoretischen Signalantwort zu erkennen.

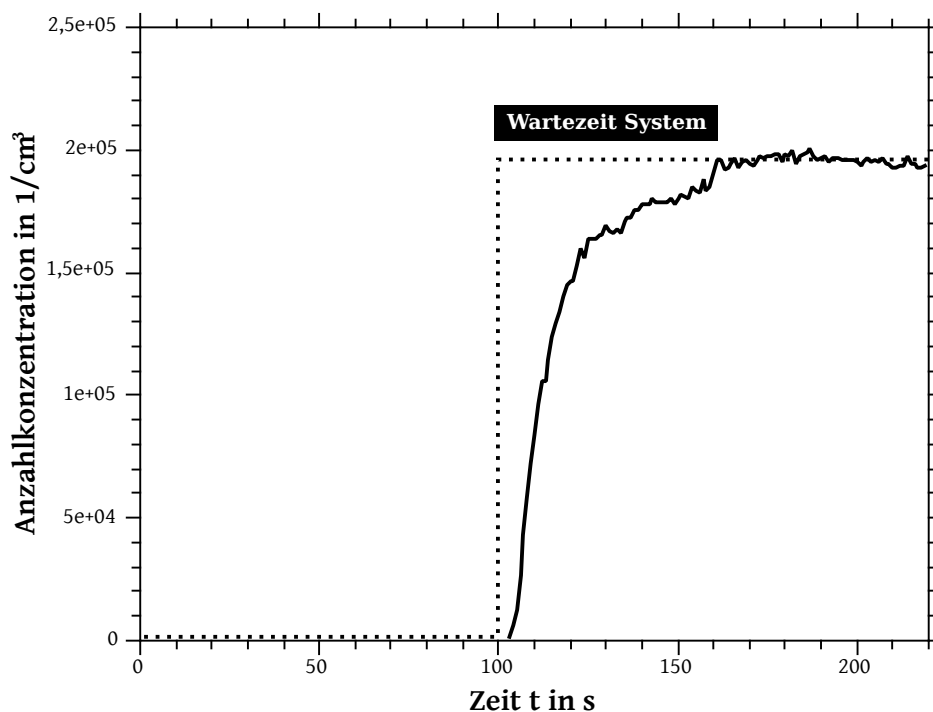


Diagramm 14: Zeitliche Entwicklung des CPC-Signales nach Einschalten der DMA-Spannung zur Klassierung einer Partikelgröße.

Die Zeit, welche vom System nach jeder Spannungsänderung des DMA gewartet wird, ist in Diagramm 14 als schwarzer Balken eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass die im System hinterlegte Wartezeit ausreicht, um die Messung zu einem hinreichend stationären

Zustand zu beginnen, dieser Prozess aber auch sehr Zeit in Anspruch nimmt. Eine weitere vom System geänderte Spannung ist die Betriebsspannung des Elektroabscheiders. Diese wird stets zwischen 0 V und einer eingestellten, hinreichend großen Spannung variiert. Diese Spannung muss mindestens so hoch sein, dass bei deaktivierter Bestrahlungskammer (Shutter ein) keine Partikel mehr im CPC erfasst werden. Dies bedeutet, dass sämtliche vom DMA vorklassierten und somit geladenen Partikel im Elektroabscheider abgeschieden werden. In Diagramm 15 ist die Systemantwort auf ein Einschalten des Elektroabscheiders mit einer Betriebsspannung von 8000 V gezeigt. Diagramm 16 zeigt die Systemantwort nach einem Ausschalten des Elektroabscheiders. In beiden Fällen ist die system-interne Wartezeit hinreichend lang, um ein konstantes Signal zu erhalten, da dieser Prozess sehr schnell abläuft.

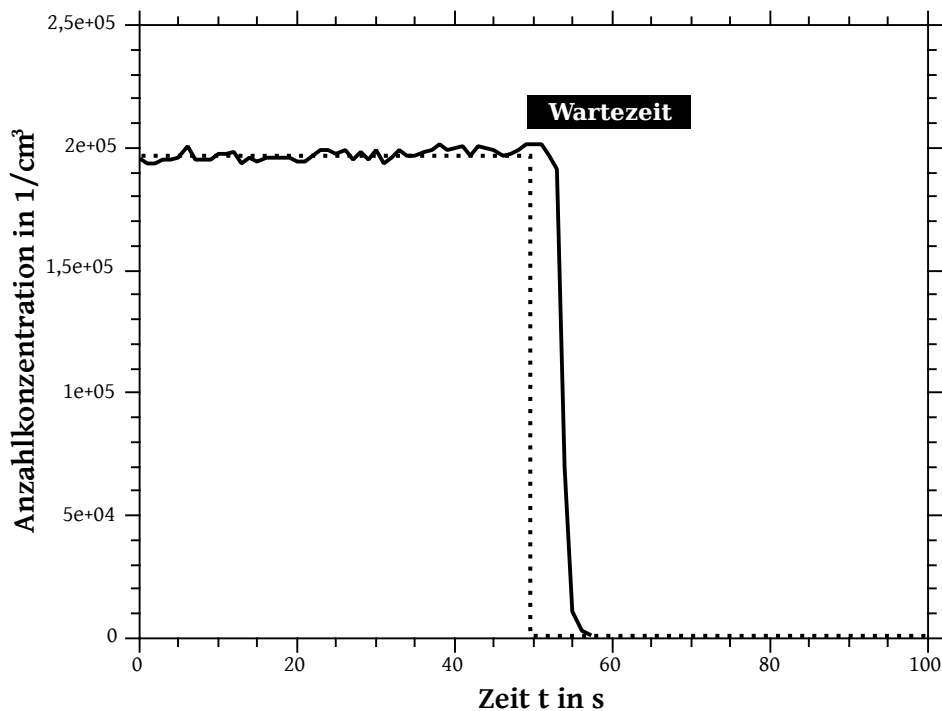


Diagramm 15: Zeitliche Entwicklung des CPC-Signales nach Einschalten des Elektroabscheiders zum Entfernen aller geladenen Partikel.

Die Messdaten zeigen, dass eine Veränderung eines DMA-Parameters bis zur Erfassung etwa 60 s dauert. Hierbei werden über 75 % der Änderung bereits nach 20 s erreicht. Die verhältnismäßig langen Zeiten sind durch die vielen Teilvolumina des Aufbaus zu erklären: Sowohl der DMA als auch der Elektroabscheider besitzen ein entsprechendes Innenvolumen, welches durchströmt werden muss. Die aus dem Volumen und der Strömungsgeschwindigkeit berechnete Verweilzeit innerhalb der Bestrahlungskammer beträgt 9 s, jedoch ist aufgrund der geringen Strömungsgeschwindigkeit und auftretenden Wandeffekten



von einer Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Kammer auszugehen. Interessant ist der Unterschied zwischen dem Ein- und dem Ausschalten des Elektroabscheiders in Diagramm 15 und 16: Es ist zu erkennen, dass ein Einschalten des Elektroabscheiders über 40 Sekunden benötigt, bis der CPC die endgültige Konzentration erfasst hat. In Anbetracht dieser Daten scheint eher der CPC die maßgebende Größe in Bezug auf Konzentrationsänderungen zu sein, als der Versuchsaufbau an sich. Die Reaktionszeit des CPC ist unbekannt, Versuche mit einem Absolutfilter zeigten aber ein mit dem Elektroabscheider vergleichbares Verhalten.

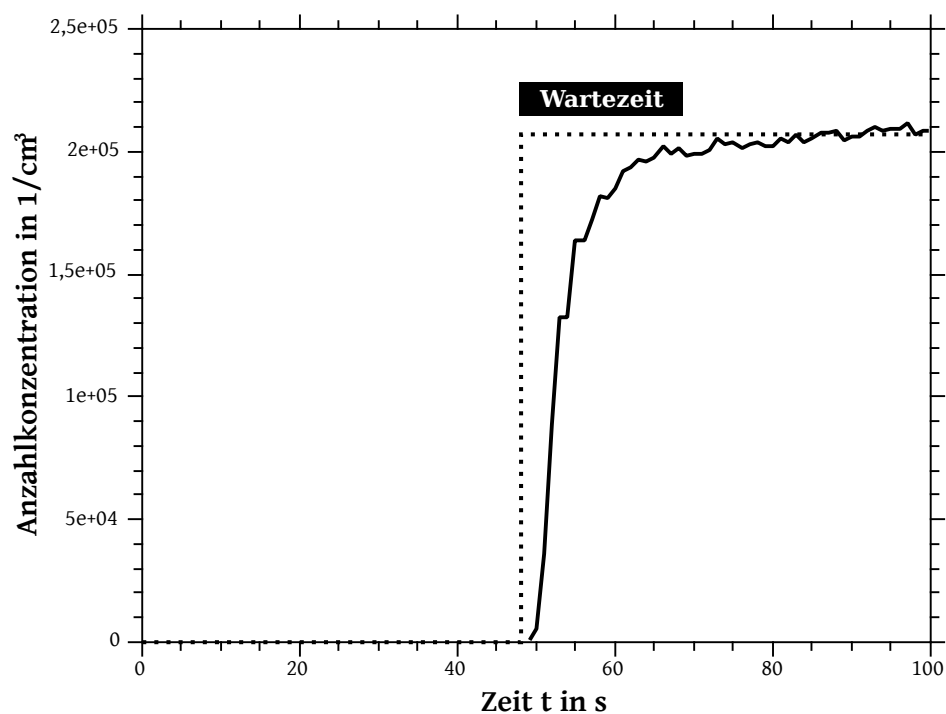


Diagramm 16: Zeitliche Entwicklung des CPC-Signales nach Abschalten des Elektroabscheiders.

### 3.8 Stabilität und Wiederholbarkeit

Zur Überprüfung der Systemstabilität wurde ein Partikelsystem auf Basis der Zersetzung von sprühtrocknetem Nickelnitrat verwendet (Kapitel 4.2). Mit diesem Aufbau ist es möglich, Partikel mit gleichbleibenden Eigenschaften und Konzentrationen zuverlässig über einen langen Zeitraum zu produzieren. Es wurden insgesamt 10 Messungen an drei verschiedenen Tagen durchgeführt, wobei jeweils eine Messung eines Tages in Diagramm 17 dargestellt ist. Die Standardabweichung der 10 einzelnen Messpunkte ist im Diagramm auf der rechten Achsen dargestellt.

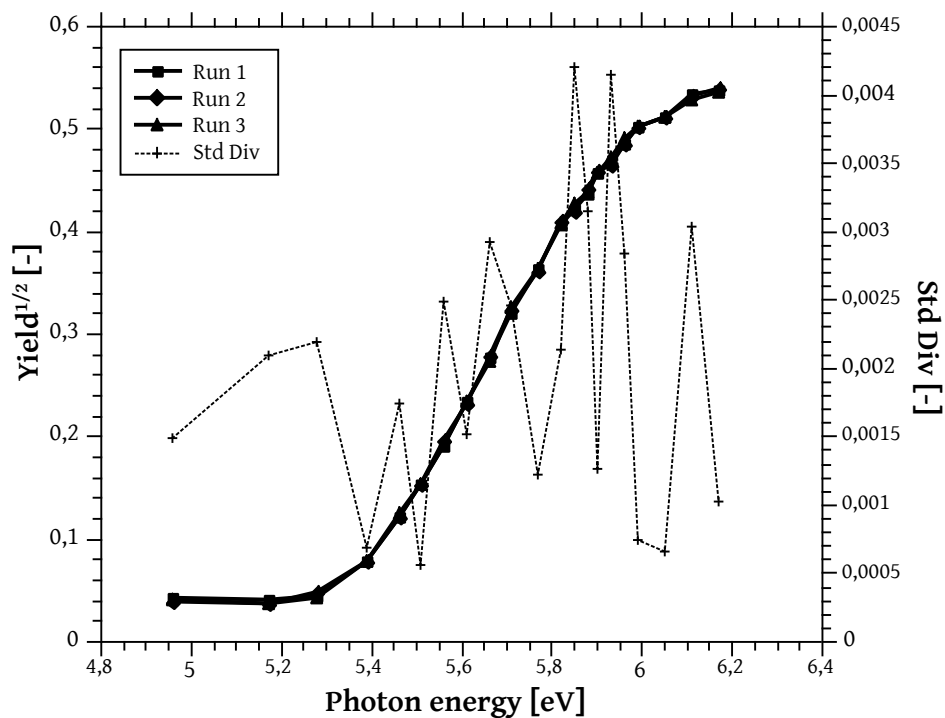


Diagramm 17: Wiederholbarkeit der SN-APES-Messung, gezeigt an einem System aus Nickeloxid-Partikeln, welches an drei verschiedenen Tagen gemessen wurde (drei Durchläufe). Die dargestellte Standardabweichung resultiert aus insgesamt über zehn Messungen. Die Abbildung wurde veröffentlicht in Röhrbein and Weber (2018).

Die Standardabweichung der ermittelten Austrittsarbeit beträgt 0,002 eV, der relative Fehler lag in diesem Fall unter 0,1 %. Die Versuche zeigten jedoch auch, dass die Messgenauigkeit des Systemes bisher stets über den Möglichkeiten der Prozessstabilisierung und -Führung lag, so zeigte z. B. ein zu sehr mit Wasser beladener Silica-Gel-Trockner einen Effekt auf die Messdaten, genauso wie z. B. ein verstopfter Atomizer und dadurch geringfügig geänderte Verweilzeiten. Ebenso zeigte sich, dass der Rohrofen etwa zwei Stunden benötigte, bis er seine endgültige Temperatur erreicht hatte.

Ein Thermodenuder ist ein Gerät, mit dessen Hilfe es möglich ist, volatile Komponenten von nicht volatilen zu trennen, insbesondere in Bezug auf gasgetragene Partikel (Burt-scher et al., 2001). Als volatile Komponenten werden häufig Stoffe bezeichnet, die bei unter 250 °C ein flüchtiges Verhalten besitzen oder nicht stabil sind, wie z. B. Nitrate, Sul-fate oder verschiedene organische Substanzen (Wehner et al., 2002). Die Grundfunktion eines Thermodenuders lässt sich somit in zwei wesentliche Teilfunktionen aufgliedern: Der Erhitzung eines Aerosolstromes, wodurch die Desorption von adsorbiertem Material auf der Partikeloberfläche initiiert wird, sowie der anschließenden Abkühlung zusammen mit einer gezielten Absorption des vorher desorbierten volatilen Materials, sodass eine erneute Rekondensation auf der Partikeloberfläche vermieden werden kann. Dieses Prinzip ist schematisch in Abbildung 18 dargestellt.



Es kann davon ausgegangen werden, dass sich in der Gasphase der jeweilige Partialdruck des Materials zur entsprechenden Temperatur ausbildet. Wird die Siedetemperatur erreicht, so ist der Partialdruck des Materials gleich dem Umgebungsdruck. In Tabelle 2 (Seite 114, Kapitel 6.1) sind Siedetemperaturen für ausgesuchte Materialien dargestellt.

Im Anschluss wird das Partikel/Gas-Gemisch gekühlt, wobei darauf zu achten ist, dass sich die verdampften volatilen Bestandteile nun an den sehr großen Oberflächen der Aktivkohle im Abkühlbereich niederschlagen und nicht erneut an den gasgetragenen Partikeln rekondensieren. Die Konstruktion eines Thermodenuders kann wie von Wehner et. al. beschrieben ausgeführt werden (Abbildung 19). Hierbei ist die Aufteilung in einen Aufheiz- und einen Abkühlbereich zu erkennen.

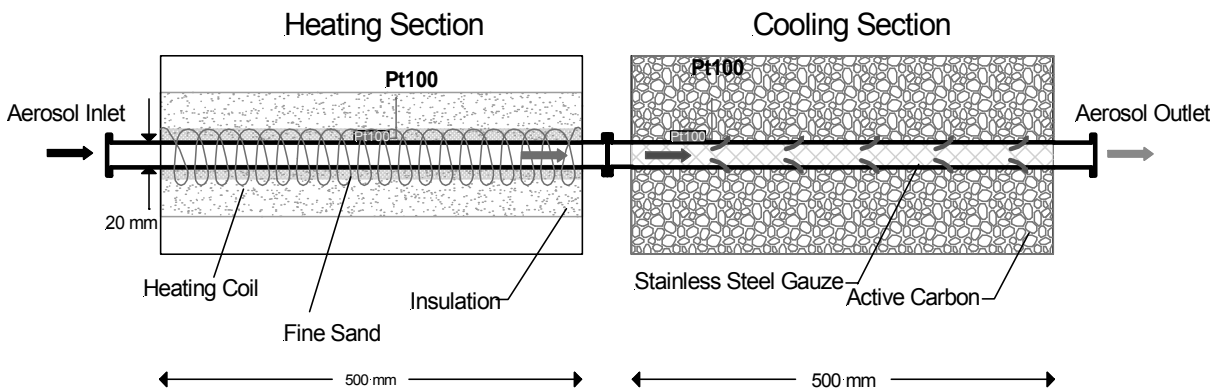


Abbildung 19: Schematische Darstellung eines Thermodenuders aus Wehner et al. (2002).

Die Wärmeübertragung an das Rohr kann durch die Verwendung von Quarzsand gleichmäßiger erfolgen, sodass die Bildung von lokal sehr warmen Bereichen (*hot spots*) vermieden werden kann. Gleichzeitig dient je ein Temperatursensor der Temperaturüberwachung. Der Temperaturverlauf innerhalb des Thermodenuders hängt aufgrund der Wärmeübertragung von der jeweiligen Position ab. Ein charakteristischer Temperaturverlauf ist in Abbildung 20 dargestellt. Wie zu erkennen steigt die Temperatur des Gases nach Eintritt in den Thermodenuder an (von links nach rechts) und erreicht ab einer bestimmten Position etwa den eingestellten Sollwert des Thermodenuders und damit etwa die Wandtemperatur. Die Verzögerung der Temperaturerhöhung des Gases ist dem notwendigen Wärmetransport geschuldet. Bei den vorherrschenden Temperaturen kann von einem Überwiegen des Wärmetransportes durch Wärmeleitung ausgegangen werden, deshalb ist die Erhitzung des Aerosols entsprechend langsamer. Interessant ist bei Abbildung 20 das Abkühlverhalten: So kühlt das Gas bereits vor dem Ende des beheizten Bereiches wieder ab, was etwas seltsam erscheint.

Um Adsorbate und Kondensate zuverlässig zu entfernen und insbesondere eine Rekondensation auf der Partikeloberfläche zu vermeiden, erscheint es sinnvoll, die Abkühlung des Aerosolstromes in unmittelbarer Nähe des Absorbers (Aktivkohle) durchzuführen. Nur so kann vermieden werden, dass sich die vorher durch Erhitzung von den Partikeln verdampften Materialien wieder durch Kondensation auf den Partikeln niederschlagen. Aus

diesem Grund erscheint der von Huffman et al. (2008) präsentierte Thermodenuder etwas ungünstig konstruiert, da bereits vor Erreichen des Absorberbereiches das Gas wieder auf seine Ausgangstemperatur abgekühlt ist, was aber eventuell mit einem höheren Volumenstrom und der daraus resultierenden größeren Wärmekapazität verbessert werden könnte.

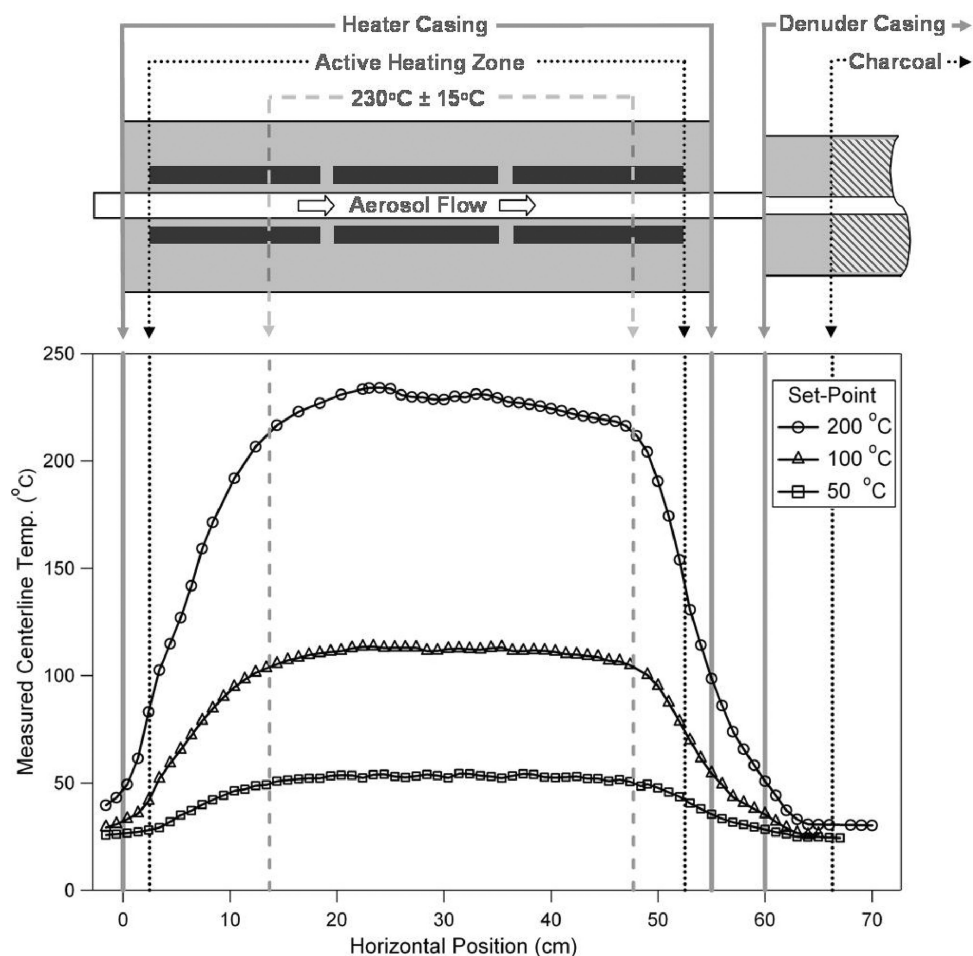


Abbildung 20: Temperaturverlauf des Aerosols in einem Thermodenuder aus Huffman et al. (2008).

Mittels Thermodenuder kann wahlweise verdampfbares Material von Partikeloberflächen verdampft werden, oder es können Partikel, die gänzlich aus nicht thermisch stabilem Material bestehen, nach und nach zersetzt werden. Hierfür bietet sich Ammoniumsulfat an, da es wasserlöslich ist und so einfach sprühgetrocknet werden kann. Es resultieren feinste gasgetragene Salzkristalle aus Ammoniumsulfat. Durch die Erhitzung im Thermodenuder kann nun das Ammoniumsulfat thermisch zu flüchtigen Bestandteilen zersetzt werden. Dies ist in Abbildung 21 anhand der Verschiebung der Partikelgrößenverteilung des Ausgangsaerosols gezeigt. Für eine Thermodenudertemperatur von  $50^{\circ}\text{C}$  zeigt sich

keine erkennbare Veränderung der Partikelgrößenverteilung (PGV), wird die Temperatur hingegen erhöht, zeigt sich, dass die PGV hin zu kleineren Partikeln wandert. Es wird folglich Material von den Partikeln abgedampft, wodurch sie in ihrer mobilitätsäquivalenten Größe schrumpfen. Da die Partikel mittels Sprühsynthese hergestellt wurden, darf davon ausgegangen werden, dass es sich um Vollkugeln handelt, sodass hier nicht der Effekt von zusammenschmelzenden Agglomeraten beobachtet wird, wie dies z. B. bei Metallpartikeln aus Funkengeneratoren bei höheren Temperaturen der Fall wäre.

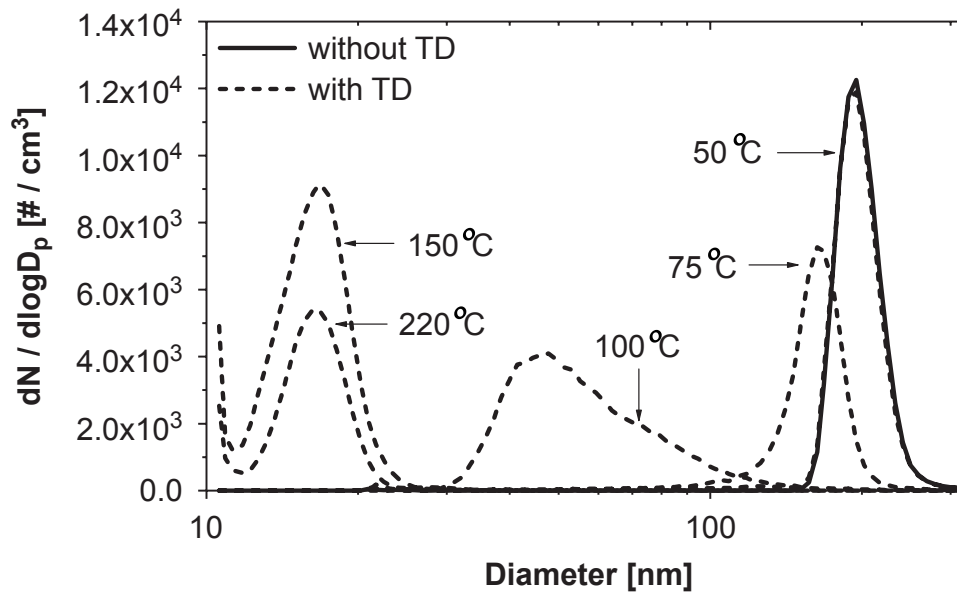


Abbildung 21: Zersetzung von Ammoniumsulfat in einem Thermodenuder aus An et al. (2007).

Der im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Thermodenuder gleicht im Aufbau dem in Abbildung 19 gezeigten Thermodenuder von Wehner et al. (2002). In Bezug auf die Besonderheiten des von Huffman et al. (2008) vorgestellten Thermodenuders wurde für die Aufheizstrecke jedoch eine in ihrem Durchmesser sehr klein gewählte Kapillare (Durchmesser 8 mm) aus Edelstahl gewählt, welche über eine Länge von 3 m beheizbar ist und darauf direkt in einen Abkühlbereich mündet, welcher mittels feinem Drahtgewebe (Edelstahl) von einer 0,5 m langen Aktivkohle-Schüttung umgeben ist. Dieser Aufbau soll sicherstellen, dass sich das Gas zunächst möglichst schnell und homogen auf die Betriebstemperatur des Thermodenuders erhitzt und im Anschluss an die Verweilzeit im System mit möglichst hoher Temperatur in den Absorptionsbereich gelangt und dort abkühlen kann. Dies soll sicherstellen, dass es zu keiner Rekondensation von Material auf den Partikeln kommt. Bei einem derartigen Aufbau ist jedoch mit erheblichen Diffusionsverlusten bei sehr kleinen Partikeln (um 10 nm) zu rechnen, weshalb im Rahmen der hier durchgeführten Versu-

che mit diesem Thermodenuder grundsätzlich mit deutlich größeren Partikeln gearbeitet wurde.

Zum Test des Gerätes wurde ebenfalls eine wässrige Lösung aus Ammoniumsulfat versprüht und bei verschiedenen Betriebstemperaturen des Thermodenuders mittels SMPS der Modalwert der mittels DMA vorklassierten Partikel bestimmt. SMPS steht für *scanning mobility particle sizer* und beschreibt die Kombination aus DMA und CPC (Wincklmayr et al., 1991). Es wird eine Tandem-DMA Konfiguration verwendet. Die Ergebnisse sind in Diagramm 18 dargestellt und zeigen ein mit An et al. (2007) vergleichbares Verhalten. Bei geringen Thermodenudertemperaturen ist der Modalwert der PGV unverändert, mit höheren Temperaturen sinkt der Modalwert ab. Die Versuche wurden mit vorklassierten Ammoniumsulfatpartikeln durchgeführt, sodass gezeigt werden kann, dass größere Partikel eine höhere Temperatur brauchen, um auf einen Endwert zu gelangen, als kleinere. Eine höhere DMA-Spannung zeigt hier Partikel mit einer geringeren elektrischen Mobilität, also einem größeren Durchmesser.

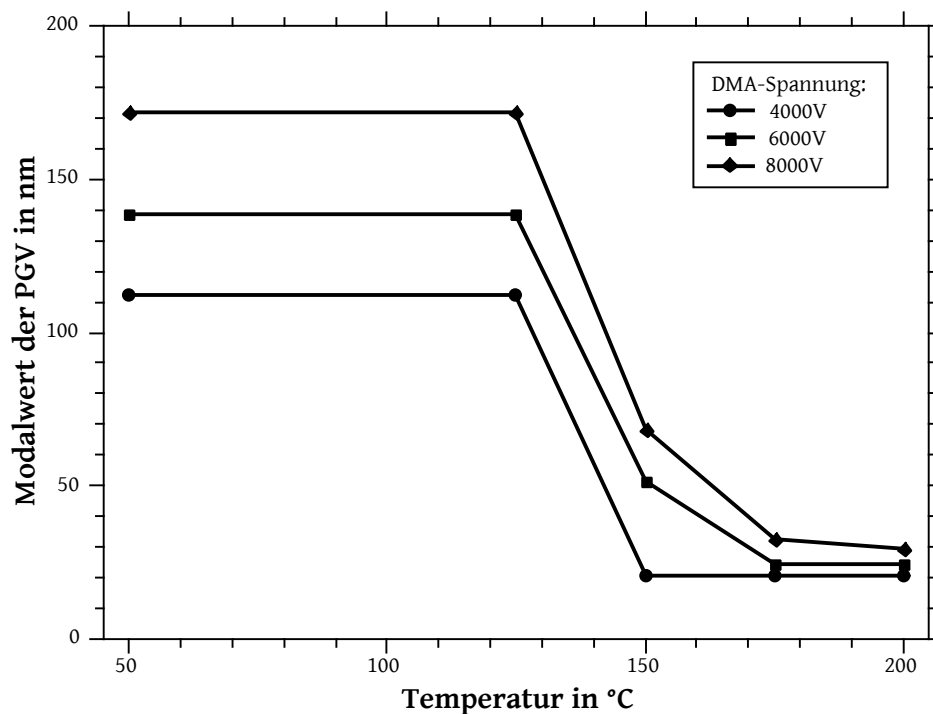


Diagramm 18: Modalwert der Partikelgrößenverteilung für verschiedene, mittels DMA vorklassierte Ammoniumsulfat-Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der Thermodenudertemperatur.

Die Partikel lösen sich jedoch nicht vollständig auf, sondern der Modalwert der PGV läuft auf einen Endwert zu, welcher abhängig von der ursprünglichen Größe des Ausgangsparti-

kels und vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Interessant ist die Beobachtung der Zersetzung der Partikel an sich: In den von An et al. (2007) gezeigten Daten sind für höhere Zersetzungstemperaturen neue, sehr kleine Partikel zu erkennen. Dasselbe kann beobachtet werden, wenn für verschiedene Zersetzungstemperaturen die LDSA-Oberfläche der Partikel (mittels Partector, Diffusionsaufladung integriert über gesamte PGV) und die reine Partikelanzahlkonzentration (mittels CPC) erfasst werden. Der Verlauf dieser Daten ist in Diagramm 19 gegeben und zeigt, dass die gesamte Oberfläche der Partikel und somit ihre Masse zwar sinkt, die reine Partikelanzahl jedoch ab einem bestimmten Punkt zunächst ansteigt. Dies kann entweder auf eine Art Explosion der Partikel während der Erhitzung zurückgeführt werden, bei der sich aus einem Partikel mehrere kleinere bilden, ohne jedoch die Oberfläche übermäßig zu vergrößern (bzw. die Partikel eine Größe aufweisen, die vom Partector nicht oder nur unterrepräsentiert erfasst wird). Die  $x_{50}$  Größe des CPCs, bei der noch 50 % der Partikel gezählt werden, beträgt 2,5 nm.

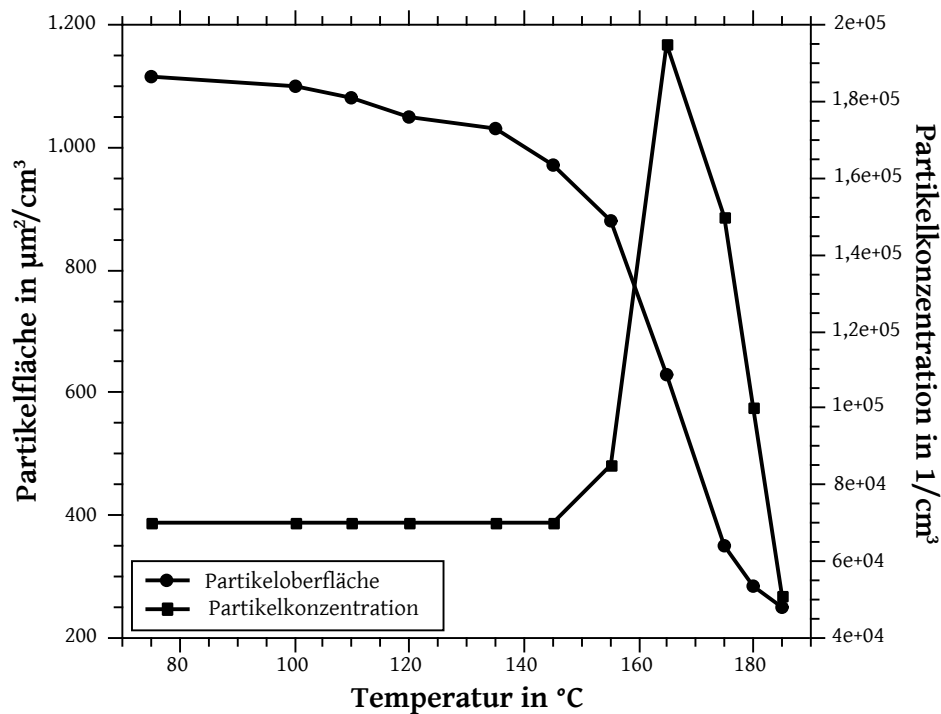


Diagramm 19: Verlauf der Partikelanzahlkonzentration (CPC) und mittleren Partikeloberfläche (Partector) für Ammoniumsulfatpartikel in Abhängigkeit der Thermodenudertemperatur.



### 3.10 Im Fokus stehende Partikeleigenschaften

Die Leistungsfähigkeit des Systems und die generelle Möglichkeit der Charakterisierbarkeit soll an verschiedensten Modellpartikeln aufgezeigt werden. Hierfür ist es notwendig, zuverlässige Partikelsynthesen einzusetzen. Diese sollen möglichst viele Gemeinsamkeiten zu üblichen Herstellungsprozessen von Nanopartikeln aufweisen, sodass das System unter realen Einsatzbedingungen in z.B. einer Technikumsanlage eingesetzt werden kann (Hahn, 1997).

Im Folgenden sollen verschiedene Herstellungsmethoden für geeignete Modellpartikel vorgestellt werden. Ziel ist hierbei aufgrund der Messmethode die Herstellung gasgetragener Partikel in einem Partikelgrößenbereich von 10 nm bis etwa 500 nm. Dies resultiert aus der klassierbaren Partikelgröße (siehe Kapitel 3.1.1) sowie der generellen Einsatzmethode für Nanopartikel (siehe Kapitel 1).

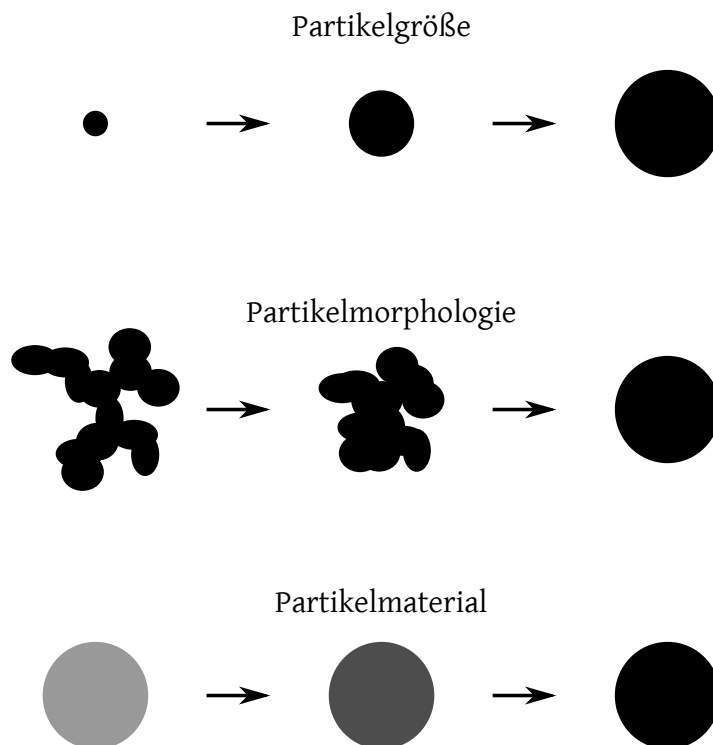


Abbildung 22: Schematische Darstellung der wichtigsten Eigenschaften gasgetragener Partikel.

Um stabile und klassierbare Modellpartikel zu erhalten, müssen diese auf Basis vieler Parameter charakterisierbar sein. Hierzu zählen in erster Linie Material und Materialzusammensetzung: Da die Partikel auf Basis ihrer Oberflächeneigenschaften charakterisiert werden sollen, ist es sinnvoll, das Material zunächst im Herstellungsprozess möglichst

homogen zu halten (Vgl. Abb. 22), sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Partikel über seinen gesamten Querschnitt aus demselben Material in demselben chemischen Zustand besteht. Eine spätere Variation des chemischen Zustands des Materials ist z. B. durch eine Oxidation von zunächst metallischen Partikeln denkbar. Alternativ können auch thermisch instabile Materialien thermisch zersetzt werden.

Die möglichen Materialien sind breit gefächert. Zunächst soll im Wesentlichen auf Metalle und Metalloxide zurückgegriffen werden, da für diese Materialien die Austrittsarbeit des reinen Bulk-Materials bekannt ist. Zudem bieten Metalle den Vorteil der hohen thermischen Stabilität. So können sie beispielsweise durch eine Erhöhung der Temperatur versintert werden, nehmen also zunehmend perfekt kugelförmige Formen an. Dies führt zu der nächsten Anforderung der Modellpartikel: Ihre einstellbare Morphologie. Nanopartikel müssen nicht zwangsläufig als kugelförmige Partikel vorliegen. Sie können auch in Form von Agglomeraten existieren, d. h. Partikel die ihrerseits wieder aus kleineren Partikeln bestehen, die stark verästelt aufgebaut sind. Hierdurch ergeben sich Partikel mit geringer *fraktaler Dimension*.

Neben der Möglichkeit der Beeinflussung von Material, Zustand und Form ist auch die Stabilität der Herstellungsmethode wichtig, damit sichergestellt werden kann, dass sich die Zielparameter über einen langen Zeitraum hinweg nicht verändern, was insbesondere bei einem langsamen Messverfahren zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen würde. Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene Herstellungsmethoden für gasgetragene Partikel vorgestellt, welche diesen Anforderungen gerecht werden und sich in der Laboranwendung bewährt haben und gleichzeitig eine Variation der geforderten Partikeleigenschaften zulassen. Überdies können Adsorbate und Kondensate auf der Oberfläche von nanoskalierten Partikeln einen sehr großen Einfluss auf die Photoemissionseigenschaften der Partikel haben. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der sehr geringen notwendigen Masse der Adsorbate hervorzuheben, sodass ihr Massenanteil in Bereiche von weit unter 1 wt% liegen mag, ihr Einfluss jedoch sämtliche Einflüsse z. B. morphologischer Natur überragt. Dies macht die Aerosol-Photoemission zu einem extrem sensitiven Verfahren, wohingegen die geringe Menge an Kondensaten auf der Partikeloberfläche die Größe der Partikel kaum verändert und somit mit größenselektiven Messmethoden wie dem DMA kaum nachzuvollziehen sind.

Gleichzeitig beeinflussen Adsorbate auch die makroskopischen Pulvereigenschaften: So können sie grenzflächenaktive Eigenschaften besitzen und somit die Löslichkeit bzw. Desagglomeration des Partikelmaterials in einem Lösungsmittel (Henglein, 1989) oder biologische Wechselwirkungen z. B. mit Zellen (Verma and Stellacci, 2010) beeinflussen.

Adsorbate in Form polyzyklisch aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAKs) können zudem Rückschlüsse auf die Entstehung der Partikel liefern. So entstehen bei Verbrennungsprozessen aus kohlenstoffhaltigen Brennstoffen, wie z. B. Holz Partikelemissionen, wobei je nach Qualität der Verbrennung der Anteil an PAKs auf der Partikeloberfläche schwankt (Burtscher et al., 1984, McDow et al., 1990). Je besser die Verbrennung abläuft, desto weniger Partikelemissionen entstehen und desto weniger PAKs finden sich auf der Partikeloberfläche, da bei einer günstigen Verbrennung möglichst sämtliches Kohlenstoff enthaltendes Material zu gasförmigem  $\text{CO}_2$  verbrannt wird. Die Analyse der partikelförmigen Verbrennungsrückstände kann somit Aussagen über die Art und Qualität der Verbrennung geben (Niessner, 1986).

## 4 Materialsensitivität

Im Rahmen der folgenden Versuchsreihen soll die Leistungsfähigkeit und Sensitivität des entwickelten SN-APES-Systemes anhand verschiedener Partikelsynthesen und -modifikationen im Labormaßstab untersucht werden. Hierzu wird die thermisch induzierte Zersetzung von individuellen Metallnitrat-Partikeln betrachtet (Kapitel 4.2, schematisch dargestellt in Abbildung 23, A) sowie die Zersetzung von Metallnitraten auf der Oberfläche von bereits vorhandenen Aerosol-Trägerpartikeln (Kapitel 4.2.2, B). Des Weiteren werden die Partikeloberflächen modifiziert (Kapitel 4.1.2, D) sowie mit Adsorbaten (Kapitel 6.1, C und D) und Kondensaten (Kapitel 6.3, C) belegt. Im Anschluss wird anhand von weitergehenden Anwendungsmöglichkeiten der Einsatz des SN-APES-Systemes für die Untersuchung von Diffusionsvorgängen auf und in Festkörperaerosolpartikel (Kapitel 7.2, E) sowie Partikelversinterung und Primärpartikeldurchmesser (Kapitel 7.1, F) gezeigt.

### Charakterisierung chemischer Reaktionen



### Charakterisierung von Oberflächenmodifikationen



### Weitergehende Anwendungsmöglichkeiten



Abbildung 23: Übersicht der Partikeleigenschaften in Bezug auf chemische Modifikationen.

## 4.1 Metalloxide aus Funkengenerator

### 4.1.1 Funkengenerator als Partikelquelle

Eine einfache Methode für die Herstellung gasgetragener Partikel ist die Funkenablation (Tabrizi et al., 2008) von metallischen Elektroden. Die Elektroden bestehen aus einem leitfähigen Material, wie z. B. Kupfer, und werden in einem definierten Abstand in einen Gasstrom eingebracht. Der Elektrodenabstand  $l$  definiert zusammen mit der aktuell anliegenden Spannung über der Funkenstrecke  $U_{\text{Kondensator}}$  die Feldstärke  $E$ , wie in Formel 4.19 gezeigt.

$$E = \frac{U_{\text{Kondensator}}}{l} \quad (4.19)$$

Ab welcher Feldstärke es zu einem Funkenüberschlag kommt, lässt sich mithilfe des Paschen-Gesetzes abschätzen und hängt neben dem Gasdruck auch von geometrischen Eigenschaften ab. Wird ein Plattenkondensator bei Raumluft und 20°C angenommen, so ergibt sich eine Durchschlagsfeldstärke von etwa 1kV /mm. Hierbei entsteht ein Plasma, sodass der elektrische Widerstand kurzzeitig sehr gering wird und ein entsprechend hoher Strom aus dem Kondensator abfließen kann. Die Entladung heizt sowohl das Plasma als auch die Kontaktstellen des Plasmas mit den Elektroden so stark auf, dass Material verdampft und in die Gasphase übergeht. Der Metalldampf kühlt sofort nach Erlöschen des Lichtbogens wieder ab und nukleiert bzw. kondensiert in Form kleinster Metallpartikel, welche im Gasstrom verbleiben und mit ihm fortgeführt werden können.

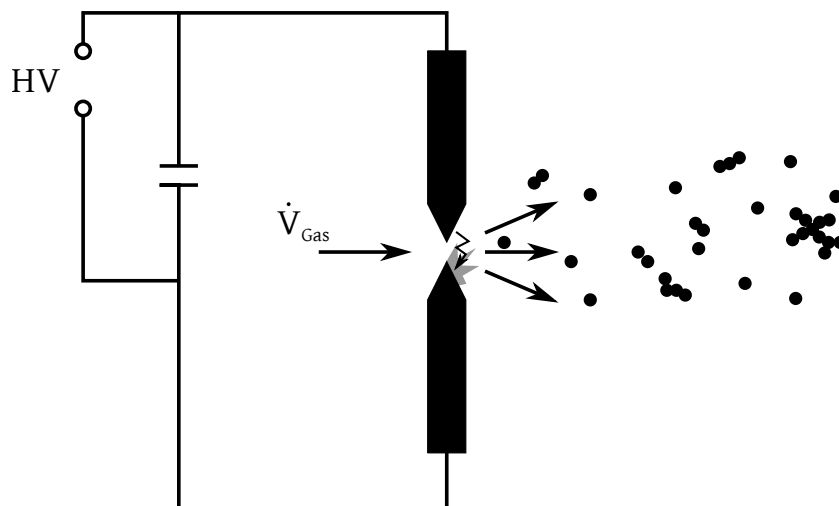


Abbildung 24: Prinzipzeichnung der Funktionsweise eines Funkengenerators zur Erzeugung feinsten, gasgetragener Partikel.

Um den Funkengenerator zu betreiben, wird parallel zur Spannungsquelle und den Elektroden ein Kondensator geschaltet, welcher vom Hochspannungsnetzteil mit einem konstanten Strom geladen wird. Hieraus resultiert die Energie, die der Kondensator bis zum Erreichen der Durchbruchsspannung  $U_D$  erreicht hat wie in Formel 4.20 gezeigt.

$$W_{\text{Kondensator}} = \frac{1}{2} C U_D^2 \quad (4.20)$$

Das Ansteigen der Spannung am Kondensator wird von der eingestellten Stromstärke bedingt, je größer der am Hochspannungsnetzteil eingestellte Ladestrom ist, desto schneller steigt die Spannung am Kondensator. Sobald die Durchbruchsspannung erreicht ist, wird der Kondensator augenblicklich über einen Lichtbogen entladen. Die Kapazität des Kondensators definiert somit die Energie, welche pro Entladung fließt, die Stromstärke multipliziert mit der Kapazität des Kondensators die Frequenz, mit welcher die Entladungen stattfinden. Die Betriebsparameter betragen hierbei:

- Kontaktabstand: 1 bis 2 mm
- Kapazität des Kondensators: 10 - 22 nF
- Ladestrom: 0,1 bis 2 mA
- Angestrebte Frequenz: 1 bis 4 Hz

Die angestrebte Frequenz sollte 5 Hz nicht übersteigen, da dies ansonsten zu einer Beschädigung des Hochspannungsnetzteiles (Hochspannungs-Kondensatorladegerät, Typ FuG HCK 100-6500) führt. Mithilfe des Funkengenerators lassen sich recht einfach hohe Konzentrationen an sehr kleinen Partikeln erzeugen. Es ist jedoch aufgrund der pulsenden Betriebsweise darauf zu achten, den Partikelstrom hinreichend zu mischen. Dies lässt sich am einfachsten durch ein hinreichend großes, durchströmtes Volumen realisieren. Je nach Material kann die benötigte Energie unterschiedlich groß sein, um eine entsprechende Menge des Elektrodenmaterials zu verdampfen (Feng et al., 2015). Diese lässt sich jedoch über eine Vergrößerung des Elektrodenabstandes einstellen, da hierdurch die Durchbruchsspannung höher wird und damit im Falle eines Funkenüberschlages auch die Menge der Energie, die vom Kondensator abgegeben wird, da dieser stärker geladen wird ( $U_D$  erhöht sich). Es ist jedoch auf die Spannungsfestigkeit des Kondensators zu achten.

Im Folgenden soll eine kurze Übersicht über die ersten Resultate der Photoemissionsmessung an mittels Funkenablation generierter Partikel gegeben werden. Hierbei ist zu erkennen, dass die Messpunkte noch eine sehr große Abweichung zum linearen Verlauf im

Fowler-Nordheim Bereich aufweisen, wie in Diagramm 20 für alle Diagramme außer Kupfer zu erkennen ist. Die Messreihe für Kupfer zeigt nun die Veränderung des Systemes nach der Einführung der computergestützten Messung mit dem automatischen Stabilitätskriterium (Kapitel 3.6). Innerhalb derselben Messdauer ist ein Vielfaches an Messpunkten auflösbar, dazu ist die Schwankung der Messpunkte untereinander erheblich geringer und somit eine deutlich bessere Anpassung an den linearen Verlauf der Messdaten möglich. Grundsätzlich zeigen die ersten Ergebnisse bereits ein unterschiedliches Verhalten verschiedener Metalle (in Form von Oxiden, da sowohl der verwendete Stickstoff 5,0 als auch der Aufbau der Partikelquelle an sich nicht für gänzliche Sauerstoff-freie Partikelsynthese geeignet ist) bezüglich der Photoemission und der damit verbundenen Aufladungswahrscheinlichkeit der Partikel bzw. dem hier dargestellten Verhältnis der konzentrationsbasierten Entladungswahrscheinlichkeit (Kapitel 3.3).

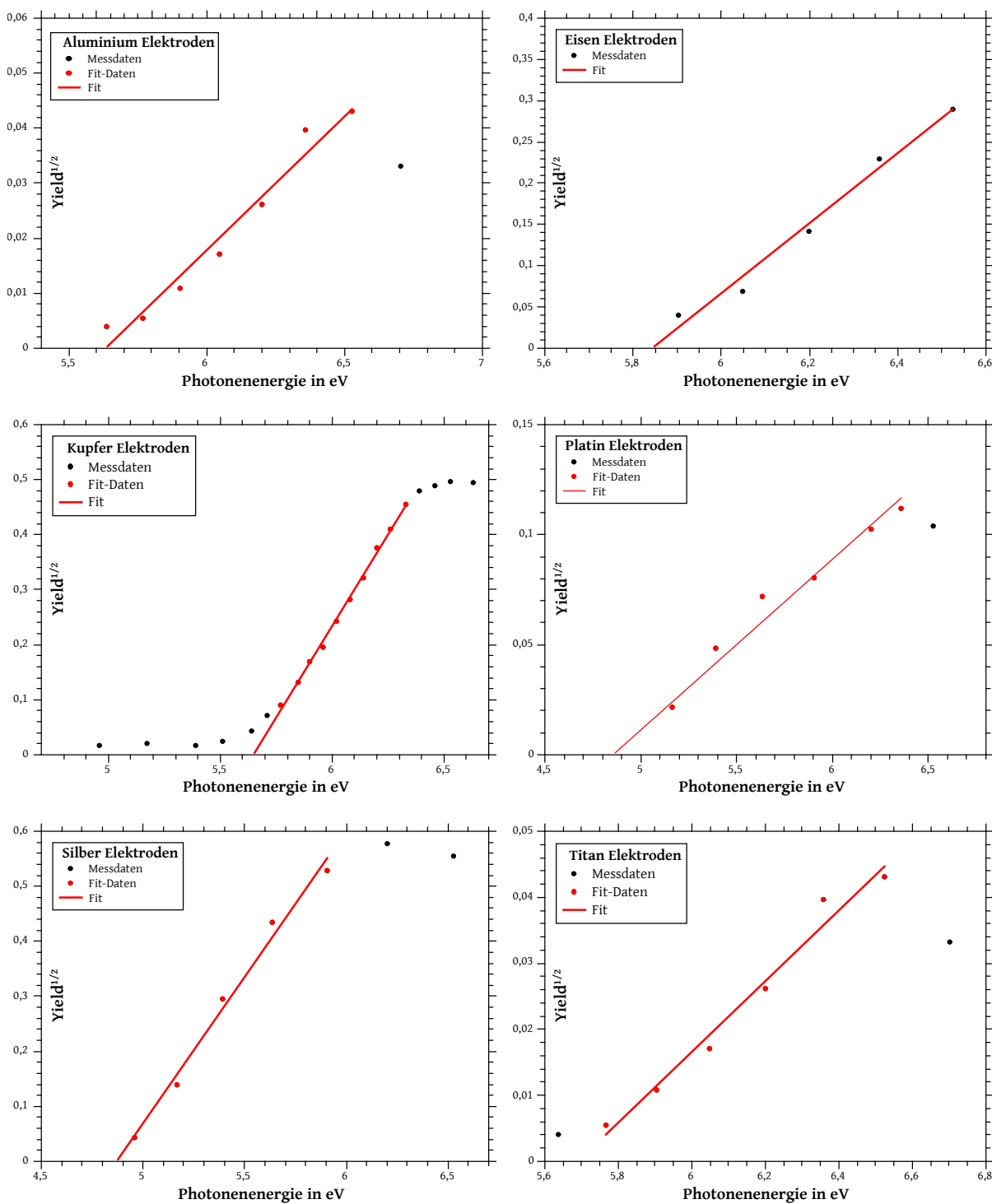


Diagramm 20: SN-APES-Daten für Funkengeneratorpartikel in Stickstoff sowie der Verwendung eines Rohrofens bei 450 °C. Sämtliche Daten außer Kupfer wurden mit der ersten Version des SN-APES-Systemes gemessen, die Messung für Kupfer zeigt den endgültigen Entwicklungsstand einschließlich des Stabilitätskriteriums. Es ist zu erkennen, dass sich die Genauigkeit der Messdaten verbessert hat. Vergleichsdaten sind in Tabelle 1 auf Seite 98 gegeben.



### 4.1.2 Reduktion oxidierten Silberpartikel in der Gasphase

Im Rahmen dieser Versuchsreihe soll der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter wie z. B. der Gaszusammensetzung auf die Austrittsarbeit gezeigt werden. Hierzu werden Silberpartikel mittels eines selbstgebauten Funkengenerators hergestellt und anschließend in einem Rohrofen bei 900 °C versintert. Um eine definierte Oxidation und anschließende Reduktion zu gewährleisten, kann zusätzlich Luft vor dem Versinterungsofen (Pos. 1) oder ggf. nach dem Versinterungsofen (Pos 2.) beigemischt werden. Somit können oxidierte sphärische Partikel hergestellt werden. Nach dem ersten Versinterungsofen folgt ein zweiter Rohrreaktor, vor welchem zwecks Reduktion der nun oxidiert vorliegenden Partikel eine Mischung aus Stickstoff und 2 Vol% Wasserstoff hinzugegeben werden kann. Somit ist es möglich, die Partikel nach der Herstellung zunächst zu oxidieren und dann durch Zugabe von Wasserstoff wieder zu reduzieren. Gleichzeitig liegt die Wasserstoff-Konzentration im Stickstoff unterhalb der Explosionsgrenze, sodass der Wasserstoff gefahrlos hinzu dosiert werden kann. Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 25 gegeben.

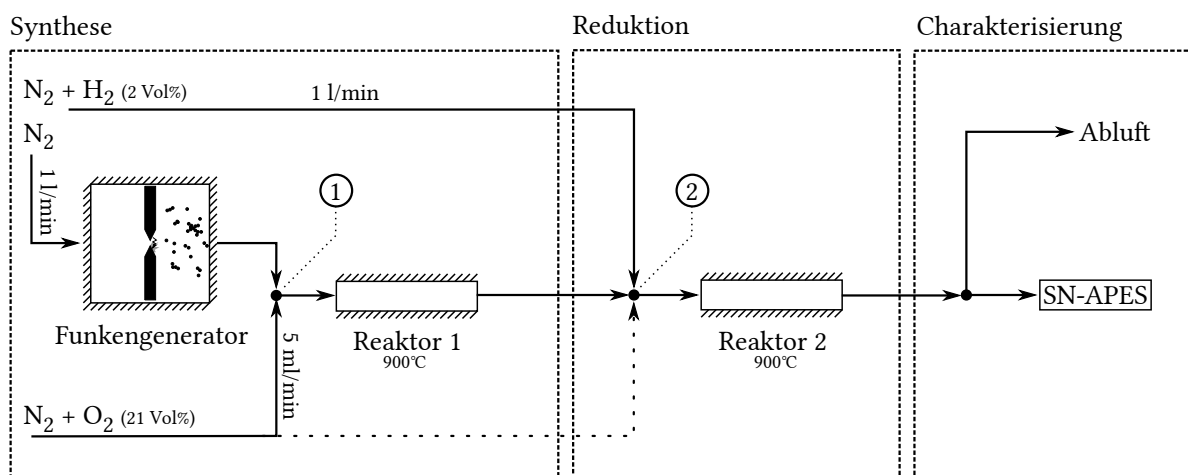


Abbildung 25: Versuchsaufbau zur Herstellung oxidierten und möglichst reduzierten sphärischer Silberpartikel mittels Funkengenerator.

Der Funkengenerator wird stets mit einem Volumenstrom von 1 l/min betrieben. Es werden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, wobei die Zugabe von Gasen bzw. ihre Menge variiert wird. Zunächst werden die Partikel ohne Zugabe von weiteren Gasen analysiert. Es resultiert die in Diagramm 21 dargestellte Kurve für 1 l/min Stickstoff (grün). Wird nun vor dem zweiten Ofen Wasserstoff hinzu dosiert, folgt die Kurve für 1 l/min  $N_2$  + 1 l/min  $N_2$  & 2 Vol%  $H_2$  (blau). Wie zu erkennen ist, erhöht sich die Photoemissionsrate, was durch ein Absinken der Austrittsarbeit infolge der nun sauerstofffreien

Oberfläche aufgrund der Reduktion zu erklären ist. Wird jedoch statt Wasserstoff auch nur eine geringe Menge Luft hinzugegeben, so verringert sich sofort die Photoausbeute und nimmt auch bei verschiedenen Luftmengen (525 bis etwa 1050 ppm Luft) stets einen recht konstanten und geringen Wert an, wie an den übereinanderliegenden schwarzen Kurven im Diagramm erkennbar ist.

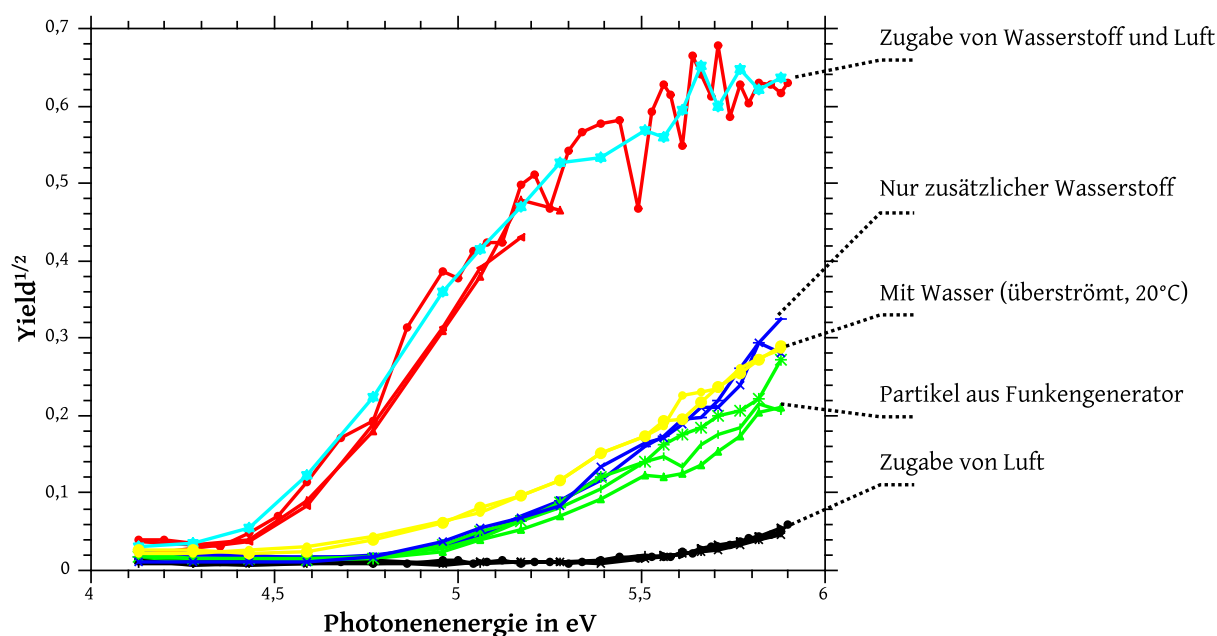


Diagramm 21: Photoemissionskurven für sphärische Silberpartikel unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Die grüne Kurve zeigt die Partikel direkt aus dem Funkengenerator ohne weitere Nachbehandlung. Die blaue Kurve zeigt die Zugabe von Wasserstoff. Die rote und hellblaue Kurve zeigt die Photoemission, wenn neben Wasserstoff auch zusätzlich Sauerstoff dazu gegeben wird. Die schwarze Kurve zeigt die voll oxidierten Silberpartikel unter Zugabe von Luft.

Der Verlauf der Photoemissionskurven ist bis zu diesem Punkt schlüssig und gut nachvollziehbar. Interessant ist die Kombination mit einer vorgeschalteten Oxidation durch die Zugabe von Luft und der anschließenden Reduktion durch die Zugabe des Wasserstoffes. Wie zu erwarten, sinkt die Austrittsarbeit des nun reduzierten Silbers im Vergleich zu der des oxidierten. Allerdings erreicht die Austrittsarbeit einen deutlich geringeren Wert bei der Kurve mit Wasserstoff und Sauerstoff (rot) als ohne Zugabe von Sauerstoff (dunkelblau). Dies ist auch unabhängig von der Zugabeposition des Sauerstoffes (vgl. rot mit Zugabe der Luft an Position 1 mit hellblau an Position 2).

Es erscheint paradox, dass die Zugabe von Sauerstoff die Reduzierung verbessern würde. Da bei der Umsetzung des oxidischen Sauerstoffes mit dem Wasserstoff Wasser entsteht, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Partikel eine geringe Menge Wasser auf ihrer

Oberfläche besitzen, sofern davon ausgegangen wird, dass reduziertes Silber in Kontakt mit Wasser nicht sofort selber wieder oxidiert wird. Grundsätzlich scheint jedoch ein Vergleich der Kurve für Wasserstoff und Sauerstoff (rot) mit der Kurve für oxidierte Silberpartikel (schwarz) dafür zu sprechen, dass das Silber entweder hinreichend reduziert vorliegt, oder der Effekt des Wassers hinreichend groß ist. Um diese Fragen zu klären, werden die Partikel gezielt in eine Atmosphäre mit Wasserdampf gebracht. Das Vorgehen hierfür ist in Kapitel 6.3 beschrieben. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Überströmen von Wasser bei 20 °C für einen Partialdruck von Wasser von mindestens 500 PPM sorgt und damit mindestens der Menge an Wasser entspricht, die bei der Zersetzung des zugegebenen Wasserstoffes entstehen würde. Die Ergebnisse (gelbe Kurve in Diagramm 21) zeigen keine derartige Änderung bei Zugabe von Wasserdampf, wie sie bei der Umwandlung des Sauerstoffes durch den Wasserstoff zu Wasser auftreten (rot), somit bleibt offen, wodurch die starke Senkung der Austrittsarbeit in diesem Fall hervorgerufen wird.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, welchen großen Einfluss eine Variation der Prozessparameter auf die Oberflächeneigenschaften der Partikel besitzt. Der Einfluss der unterschiedlichen Gasatmosphären zeigt zudem die Wichtigkeit einer In-situ Methodik. Im folgenden Teil der Arbeit sollen nun auf Grundlage der Änderung des Photoemissionsverhaltens die Möglichkeiten untersucht werden, die Änderung der Photoemissionseigenschaften mit Prozessänderungen und damit verbundenen Produktänderungen zu korrelieren, um die Tauglichkeit des Systemes für die On-line Prozessüberwachung zu untersuchen.

## 4.2 Zersetzung von Nitraten

Metallnitratre eignen sich ideal als Präkursoren für die Herstellung gasgetragener Metalloxidpartikel (Wang et al., 2004), z. B. mittels Sprühsynthese (Jian et al., 2013). Sie lassen sich sehr gut in wässrigen Lösungsmitteln wie VE-Wasser lösen. Durch die gute Löslichkeit lässt sich die Konzentration in einem weiten Rahmen variieren, sodass, unter Annahme einer gleichbleibenden Tropfengrößenverteilung des Atomizers, die Partikelgrößenverteilung verschiebbar ist. Da sich Metallnitratre thermisch zu Metalloxiden zersetzen (Brockner et al., 2007, Criado et al., 1987, Yuvaraj et al., 2003), lassen sich durch Hitzeeinwirkung z. B. in einem Rohrofen einfach sphärische Metalloxidpartikel aus Nitratsalzpartikeln herstellen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll insbesondere der Temperatureinfluss untersucht werden, d. h. ab wann die Zersetzung im Rohrofen abläuft. Dazu soll untersucht werden, ob die Zersetzung auch geträgert, d. h. auf gasgetragenen Metalloxid-Strukturen, untersucht werden kann. Für die Herstellung der Partikel wird ein druckluftbetriebener Zweistoffzerstäuber ATM 220 der Firma Topas (Dresden) eingesetzt. Der Volumenstrom des Zerstäubers wird auf 1,5 lpm eingestellt (siehe hierzu Tabelle 3 im Anhang auf Seite 184). Nach dem Zerstäuber folgt ein Silica-Trockner, um aus den Tröpfchen durch Entfernung des Wassers kleinste Salzpartikel zu generieren, die im Anschluss an den Trockner in einen Rohrofen gelangen. Dieser besitzt eine Rohrlänge von 60 cm und ist auf einer Länge von 40 cm beheizt, der Rohrdurchmesser beträgt innen 2,4 cm.

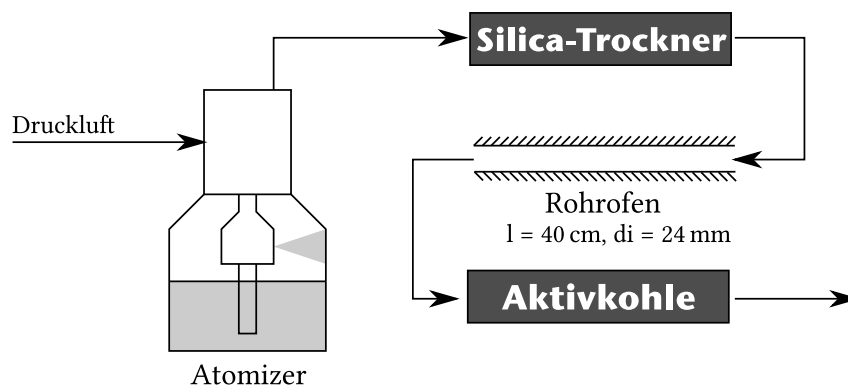


Abbildung 26: Schematischer Aufbau der Sprühtrocknung zur Herstellung gasgetragener, nanoskaliger Partikel. Nach der Sprühtrocknung resultieren sphärische Metallnitratpartikel die im Rohrofen bei verschiedenen Temperaturen kalziniert werden.

Im Anschluss an den Rohrofen befindet sich eine durchströmbare Aktivkohle-Falle, welche denselben Aufbau wie der Silica-Trockner aufweist, aber eine Länge von 60 cm besitzt.

Diese soll eventuelle Verbrennungsrückstände auffangen und absorbieren. Es werden u. a. Cobalt-, Nickel-, Eisen-, Chrom-, Lithium-, Aluminium- und Cer-Nitrat verwendet, wobei die letzten drei keine Photoemission zeigten. Cobalt eignet sich als Katalysator z. B. für die Fischer-Tropsch-Synthese, welche dazu dient, aus Synthesegas ( $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ ) längerkettige Alkane, z. B. zur Verwendung als Ottokraftstoff, herzustellen (Röhrbein et al., 2017). Im Rahmen dieser Anwendung werden maßgeschneiderte Katalysatoren eingesetzt, um die Reaktion entsprechend zu beeinflussen. Die Herstellung dieser Katalysatoren basiert auf der thermischen Dekomposition von Cobaltnitrat-Hexahydrat ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ).

Zunächst wird die thermische Zersetzung von Cobaltnitrat untersucht. Hierzu wird eine wässrige Lösung von 1 g Cobaltnitrat in 20 ml VE-Wasser angesetzt und versprüht. Die Ofentemperatur des KalzinierungsOfens wird variiert und die Photoemission zu verschiedenen Photonenenergien wird bestimmt. Es resultieren die in Diagramm 22 dargestellten Kurven.

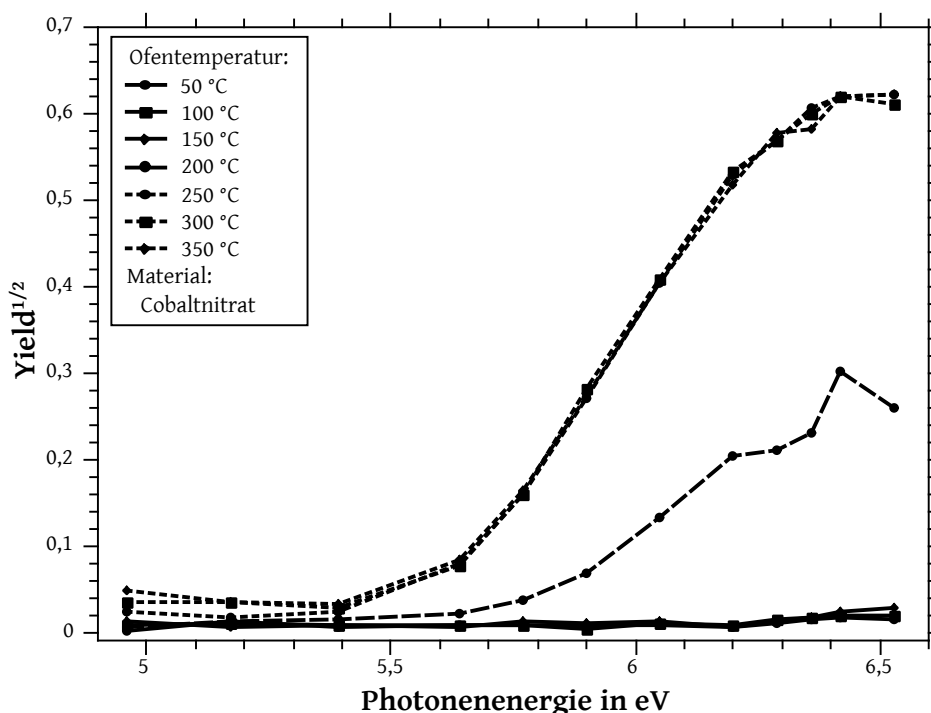


Diagramm 22: Verlauf der Photoausbeute für Cobaltnitratpartikel aus der Sprühtrocknung für verschiedene Ofentemperaturen. Das Ansteigen der Photoausbeute ist ein Indikator für einsetzende Zersetzung des Nitrates zu Metalloxiden.

Die Kurven zeigen eine klare Abhängigkeit des Photoemissionsverhaltes mit der Ofentemperatur. Bei niedrigen Ofentemperaturen (50 bis 150 °C) ist die Photoausbeute gering, ab einer Ofentemperatur von 200 °C steigt sie sprunghaft an und ab einer Temperatur von

250 °C scheint sie einen konstanten Wert anzunehmen. Werden für die entsprechenden Temperaturen 150, 200 und 250 °C Proben von Partikeln gleicher Mobilität (klassierte Größe ca. 90 nm, Probenahme hinter dem DMA des Systems) auf einem TEM-Netzchen gesammelt, werden die in Abbildung 27 dargestellten Morphologien erhalten. Die Probenahme für das TEM ist in Kapitel B.6.3 im Anhang beschrieben. Es resultieren die in Abbildung 27 dargestellten TEM-Aufnahmen. Wie in den Mikroskopaufnahmen zu erkennen ist, verändert sich die Morphologie der Partikel mit der Temperatur.

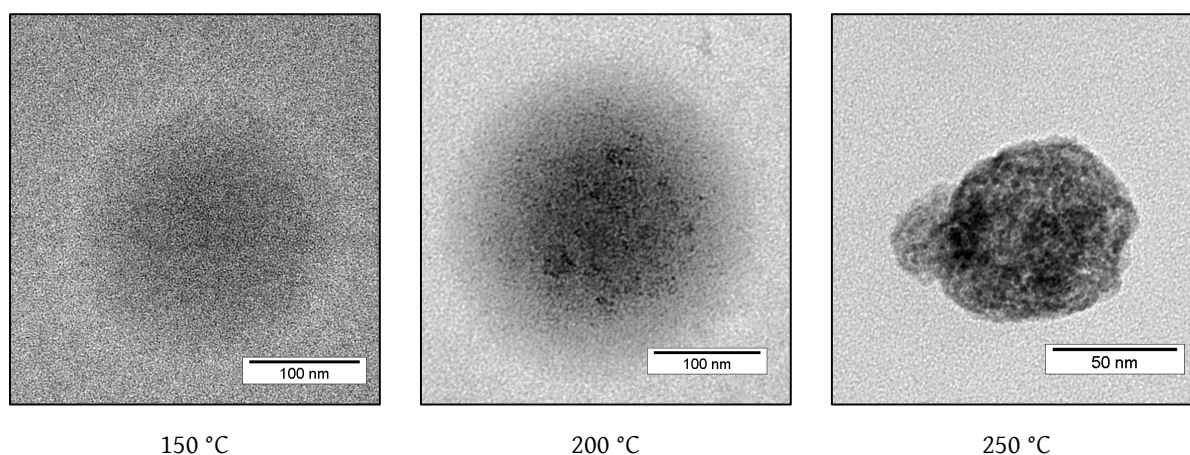


Abbildung 27: TEM Aufnahmen von Kupfernitrat-Partikeln bei verschiedenen Reaktortemperaturen. Die Abbildung wurde veröffentlicht in Röhrbein und Weber (2018).

Es zeigt sich, dass die Partikel, welche bei einer Reaktortemperatur von 150 °C gesammelt wurden, unter dem TEM kaum zu erkennen sind. Die Darstellung dieser Partikel erforderte einigen Aufwand, so musste zunächst eine Beschädigung des TEM-Netzchens als Fokuspunkt gesucht und entsprechend fokussiert werden. Danach konnten die Partikel erkannt und abgebildet werden, wobei es hier wichtig ist, die Partikel direkt zu fotografieren, da ein längeres Verweilen des Elektronenstrahls über dem Partikel das Partikelmateriale zersetzt. Gleiches gilt auch für die Aufnahme der Partikel bei 200 °C. Durch dieses Verfahren konnten die Partikel zwar grob dargestellt werden, die Bilder sind aber dennoch unscharf, sodass die Partikel erheblich größer wirken als sie eigentlich sind. Im Gegensatz zu den Partikeln bei 150 °C Reaktortemperatur sind bei den Partikeln bei 200 °C kleine schwarze Inseln auf den Partikeln zu erkennen. Die Partikel bei einer Reaktortemperatur von 250 °C hingegen wirken wie massive Partikel aus festem Material, ein erster Indikator dafür, dass die Reaktion hin zu Cobaltoxid zu diesem Zeitpunkt bereits sehr weit fortgeschritten ist. Die Inseln auf den Partikeln bei 200 °C könnten ein Anzeichen dafür sein, dass die Umwandlung des Metallnitrates zwar initiiert aber noch nicht abgeschlossen wurde. Die Ursache hierfür könnte sein, dass die Reaktion nicht homogen z. B. in Form

einer Schicht von außen nach innen abläuft, sondern an einzelnen Stellen auf dem Partikel beginnt, woraus die Inseln resultieren.

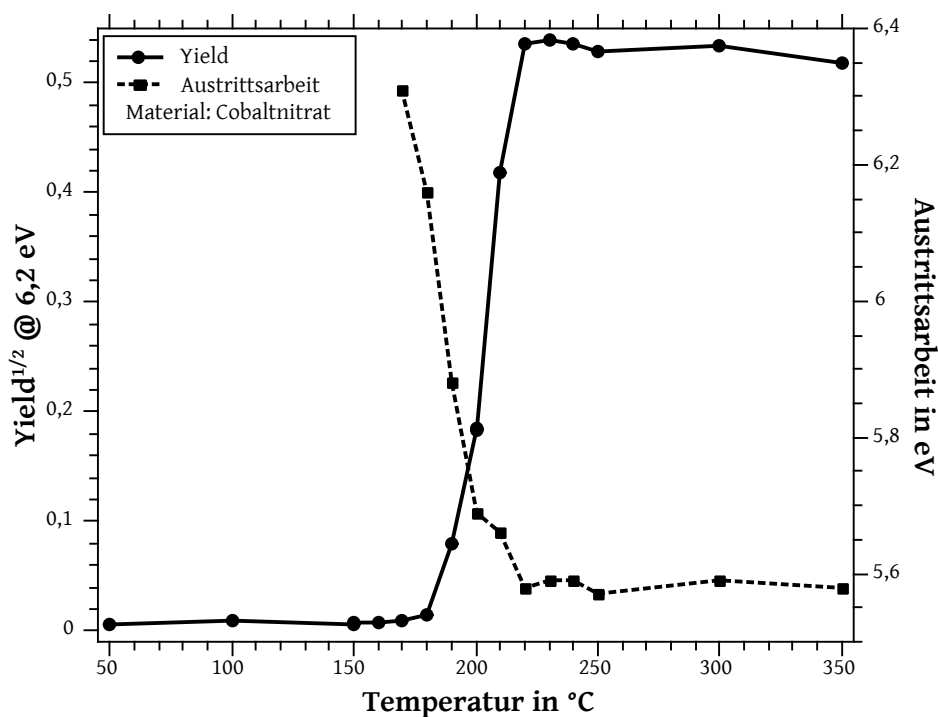


Diagramm 23: Verlauf des Yields, sowie der Austrittsarbeit für Cobaltnitrat bei verschiedenen Ofentemperaturen. Daten wurden veröffentlicht in Röhrbein and Weber (2018).

Werden die Daten aus Diagramm 22 ausgewertet nach Kapitel 3.3, lassen sich aus den Photoemissionskurven die Austrittsarbeiten zu den jeweiligen Reaktortemperaturen bestimmen. Die hieraus resultierenden Daten sind in Diagramm 23 dargestellt. Die Austrittsarbeit verändert sich mit der Reaktortemperatur gegenläufig zur Photoausbeute. In Bereichen niedriger Reaktortemperaturen ist die Bestimmung der Austrittsarbeit nicht möglich und die Photoausbeute an sich sehr gering. Sobald eine Temperatur von 170 °C erreicht wurde, war eine Bestimmung der Austrittsarbeit möglich. Bei weiterer Erhöhung der Reaktortemperatur sank die Austrittsarbeit kontinuierlich, bis sie bei 220 °C ein Minimum erreichte. Unter der Vermutung, dass die Inseln auf den Partikeln die Austrittsarbeit insofern beeinflussen, als dass ihre Größe die Austrittsarbeit verändert (siehe Kapitel 2.3 und 5.1.2), kann durch die Annahme eines Wertes der Austrittsarbeit für eine perfekte Vollkugel (bei höheren Temperaturen klassierte Cobaltoxid-Partikel) die Partikelgröße der Inseln zurückgerechnet werden. Die Ergebnisse hierfür sind in Diagramm 24 dargestellt.

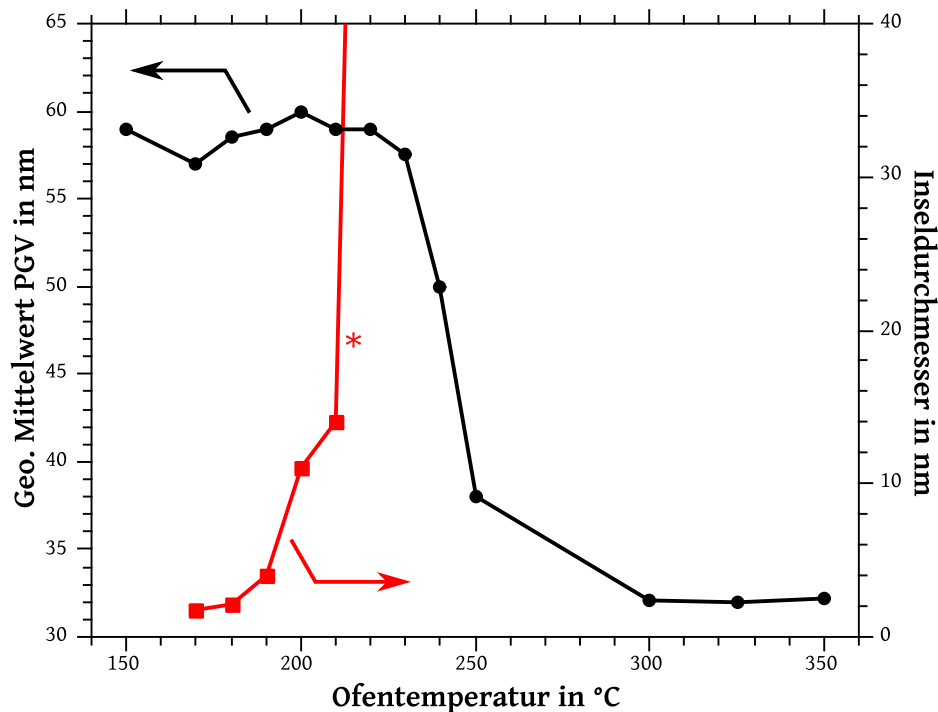


Diagramm 24: Die aus der Austrittsarbeit abgeleitete Partikelgröße der Inseln bei verschiedenen Reaktortemperaturen zeigt ein zunächst eher moderates und dann stark zunehmendes Wachstum der Inseln. Ab Erreichen der markierten Temperatur (\*) erreicht die Austrittsarbeit den für die Kugel angenommenen Wert. Der Vergleich mit dem geometrischen Mittelwert der mittels SMPS ermittelten Partikelgrößenverteilungen zeigt, dass die chemische Änderung vor der morphologischen Änderung der Partikel eintritt.

Interessant wird der Vergleich der mittels Photoemission bestimmten *Inselgröße*, welche hier als mittlerer Primärpartikeldurchmesser der bereits reagierten Cobaltoxid-Inseln auf dem Nitratpartikel angenommen wird (bestimmt auf 90 nm großen, klassierten Partikeln mittels SN-APES), mit dem Modalwert der Partikelgrößenverteilung. Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels SMPS bestimmt, Partikelgrößenverteilungen für 150 und 350 °C sind im Anhang in Diagramm 63 auf Seite 177 gegeben. Der Vergleich zeigt, dass die Reaktion und Bildung der Inseln bereits vor einer merklichen Änderung der Partikelgrößenverteilung einsetzt. Gleichzeitig ist auch erkennbar, dass das Inselwachstum bereits zu einem großen Teil abgeschlossen ist, bevor sich die eigentliche Partikelgrößenverteilung verändert. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass das Material zwar oberflächlich bereits reagiert ist, jedoch noch nicht vollständig bis in den Partikelkern. Zudem muss an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, dass für die Bestimmung der Aerosol Photoemission vorklassierte Partikel mit einem Äquivalentdurchmesser von etwa 90 nm verwendet wurden. Wird die Verkleinerung der Partikel infolge der chemischen Zersetzung betrachtet, kann aufgrund der vorherrschenden Temperaturen für die Zusammensetzung



der Partikel vor der Reaktion davon ausgegangen werden, dass diese aus wasserfreiem Cobaltnitrat bestehen. Nach der Reaktion wird vermutlich eine Mischung aus  $\text{CoO}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vorliegen, da die Umwandlung von  $\text{CoO}$  zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  erst bei einer Temperatur von 400 bis 500 °C einsetzt und der Absaugfilter ebenfalls bei geringeren Temperaturen eine zunächst rötliche, dann grünliche und später schwarze Färbung besaß. Hier widersprechen die hier durchgeführten Beobachtungen etwas denen von Brockner et al. (2007), welche eine direkte Umwandlung vom Nitrat zur endgültigen Oxidationsstufe beobachteten (eine nähere Diskussion folgt im nächsten Kapitel).

Wird davon ausgegangen, dass die Oxidation komplett zu Bildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  abläuft, so ist mit einem Volumenverlust infolge der Reaktion von 7,4 zu rechnen. Für die Bildung von  $\text{CoO}$  lässt sich aufgrund der je nach Struktur stark unterschiedlichen Dichte des Materials (Riedel, 2011) ein Volumenverlust von 6,9 bis 8,1 berechnen. Wird der geometrische Mittelwert der Partikelgrößenverteilung betrachtet, so lässt sich ein mittlerer Volumenverlust über die dritte Potenz der mittleren Partikelgröße abschätzen zu etwa 6,6. Dieser Wert liegt nahe dem Erwartungswert, ist jedoch aufgrund der Abhängigkeit mit der dritten Potenz zum gemittelten Messwert nur eine Abschätzung. Grundsätzlich zeigt die Kombination beider Messtechniken, dass die erste chemische Reaktion auf der Oberfläche noch keine direkt erfassbaren morphologischen Änderungen mit sich führen muss.

#### 4.2.1 Thermisch induzierte Zersetzung von Nitraten

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Zersetzung von Nitraten in der Gasphase in Form kleinster Partikel gut anhand des sich ändernden Photoemissionsverhaltens verfolgt werden kann. Werden die erhaltenen Einsatztemperaturen der Zersetzung der Nickelnitrate mit denen aus der Literatur verglichen, lässt sich für hinreichend lange Verweilzeiten eine gute Übereinstimmung der Zersetzungstemperaturen für Nickel und Cobalt feststellen. Hierbei wird der Punkt in der Photoemissionskurve betrachtet, ab dem sich die Photoemission rasch erhöht. Aus den SN-APES Daten (Diagramm 26) für Cobalt und Nickel können so für Cobalt etwa 180 °C und für Nickel etwa 250 °C abgelesen werden. Werden diese Daten mit experimentell erhaltenen Daten aus TGA Versuchen von Brockner et al. (2007) verglichen, so werden dieselben Zersetzungstemperaturen gefunden, sofern angenommen wird, dass die beobachtete Zersetzung die Umwandlung vom Nitrat zum Oxid beschreibt (Diagramm 25). Eine wichtige Einflussgröße ist hierbei jedoch die Verweilzeit der Partikel im Rohrreaktor. Bei den von Brockner et al. (2007) durchgeführten Experimenten wurde versucht, einen quasistationären Zustand zu erreichen, indem die TGA Messungen mit sehr langsamen Aufheizraten von 0,6 K/min durchgeführt wurden. Wird folglich die Verweilzeit im Rohrreaktor reduziert, zeigt sich wie in Diagramm 64 im Anhang auf Seite 178 dargestellt, eine Verschiebung der Einsatztemperatur der Nitrat Umwandlung.

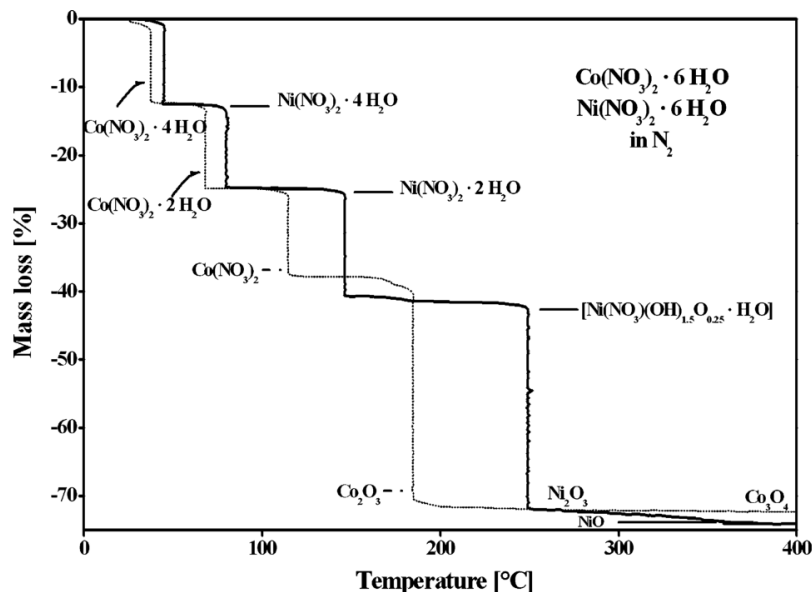


Diagramm 25: Thermische Zersetzung von Metallnitraten bei quasi stationären Bedingungen (0,6 K/min). Entnommen aus Brockner et al. (2007) zeigen gut vergleichbare Einsatztemperaturen der Zersetzung als senkrechtes Absinken der relativen Masse in Abhängigkeit der Temperatur.

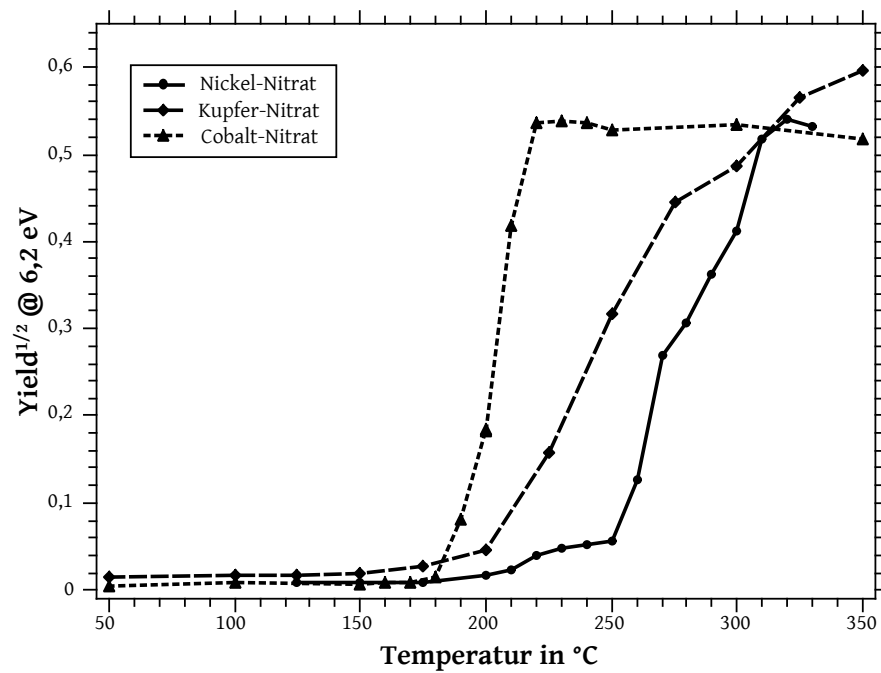


Diagramm 26: Der Verlauf des Yields für verschiedene Nitratsalze bei verschiedenen Ofentemperaturen und gleichen Verweilzeiten (Jeweils 1,5 lpm Volumenstrom) zeigt die Materialabhängigkeit der thermischen Zersetzung von Metallnitraten.

### 4.2.2 Geträgerte Zersetzung von Metallnitraten

Die Zersetzung von Metallnitraten kann genutzt werden, um Metalloxide auf Oberflächen herzustellen. Dies kann z. B. für die Herstellung maßgeschneiderter Katalysatoren (Saib et al., 2002) eingesetzt werden, indem Metallnitrats zusammen mit einer kolloidalen Lösung eines Trägermaterials z. B. auf Silica, wie in Röhrbein et al. (2017) beschrieben, versprüht und anschließend die Metallnitrats thermisch zersetzt werden. Dies lässt sich wahlweise auch durch eine gezielte Wahl der Trocknungsparameter im Rahmen einer Nasimprägnierung beeinflussen (Eggenhuisen et al., 2013, Munnik et al., 2014a,b). Das Silica dient hierbei als Träger und formt nach dem Trocknen eine poröse Struktur (Zeng and Weber, 2014). Alternativ lassen sich auch andere Trägermaterialien einsetzen, wie in Kapitel 7.2 beschrieben. Im Folgenden wird eine kolloidale Silica-Suspension *Köstrosol*<sup>®</sup> 0830AS der Firma Chemiewerke Bad Köstritz eingesetzt, welche aus einer wässrigen Suspension von 8 nm großen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln besteht. Sie besitzt 30 wt%  $\text{SiO}_2$ . Es werden verschiedene Metallnitrats verwendet, wobei im Besonderen Kupfer und Nickel betrachtet werden. Eine schematische Darstellung der erhaltenen Partikel ist in Abbildung 28 gegeben.

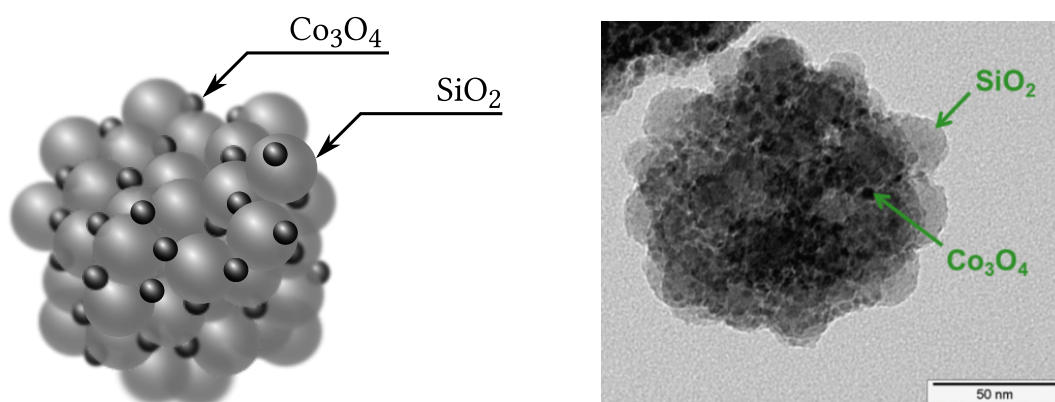


Abbildung 28: Cobaltoxid-Partikeln ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) auf  $\text{SiO}_2$ -Trägern. Links schematisch, rechts TEM. Die Abbildung wurde veröffentlicht in Röhrbein et al. (2017).

Zunächst wird die temperaturabhängige Zersetzung von Kupfernitrats auf  $\text{SiO}_2$  betrachtet. Hierzu wird Kupfer in Form von Kupfernitrats-Hexahydrats zusammen mit 5 ml *Köstrosol*<sup>®</sup> 0830AS in 100 ml VE-Wasser gelöst und versprüht, sodass 1 wt% Cu pro  $\text{SiO}_2$  resultieren. Zusätzlich wird eine Lösung aus 1 g Kupfernitrats-Hexahydrats in 25 ml VE-Wasser angesetzt und versprüht. Als Prozessparameter wird die Ofentemperatur variiert, der Verlauf der Photoemission ist in Diagramm 27 dargestellt.

Wie in Diagramm 27 zu erkennen, ergeben sich zwei verschiedene Verläufe für die Photoemission bei konstanter Wellenlänge ( $\lambda = 207 \text{ nm}$ ): Das ungeträgerte Kupfernitrats führt

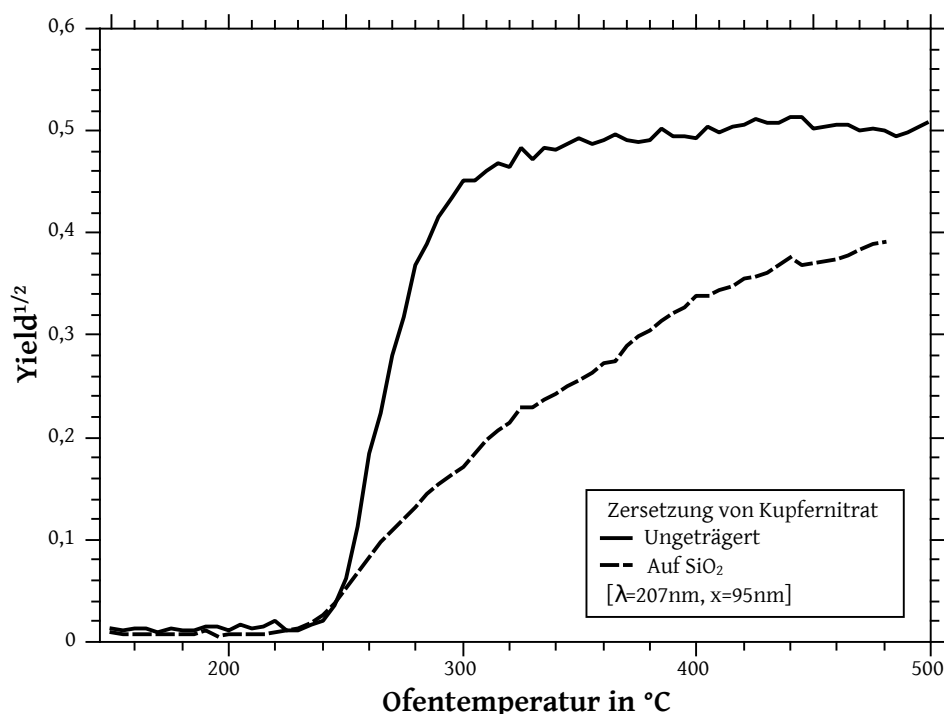


Diagramm 27: Die Photoemissionsraten für die thermisch induzierte Zersetzung von Kupfernitrat als getrocknete Partikel und geträgert auf  $\text{SiO}_2$  zeigen einen Unterschiedlichen Verlauf für die geträgerte Zersetzung von Kupfernitrat im Vergleich zu der ungeträgerten bei ansonsten identischen Bedingungen.

ab Erreichen einer Temperaturschwelle schnell zu einem Anstieg der Photoemission und erreicht alsbald einen relativ konstant hohen Wert. Vorhergehende Versuche zeigten, dass die Umwandlung des Nitrates zu Oxid schnell verläuft und dann abgeschlossen ist (siehe u. a. Kapitel 4.2.1 und 7.2). Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die geträgerte Umsetzung des Nitrates ebenfalls sehr schnell verläuft und die hier beobachtete Änderung der Photoemission eher auf ein Wachstum der geträgerten Metalloxide und damit einer verringerten Austrittsarbeit zurückzuführen ist.

Auf  $\text{SiO}_2$  geträgertes Nickeloxid bietet sich z. B. als Katalysator für die Dampfreformierung an (He et al., 2015). Zur Herstellung, wurde eine Lösung mit etwa 1 wt% Nickel pro  $\text{SiO}_2$  mit Nickelnitrat-Hexahydrat und Köstrolsol 0830AS angesetzt und versprüht. Die Rohrofentemperatur wurde von 100 bis 300 °C variiert. Die Resultate lassen sich mit den Ergebnissen der ungeträgerten Zersetzung vergleichen, wobei in diesem Fall angenommen werden kann, dass sich zunächst kleine Metalloxid-Partikel auf der Oberfläche bilden, welche sich durch Versinterung infolge von Kollision und Koaleszenz vergrößern (Datye et al., 2006). Eine schematische Darstellung sowie eine TEM-Aufnahme ist in Abbildung 28 gezeigt. Dies konnte bereits für die Zersetzung von Cobaltnitrat auf Köstrosol zur

Herstellung von Katalysatoren gezeigt werden (Röhrbein et al., 2017). Hierbei wurde jedoch anders vorgegangen: Die Partikel wurden zunächst unter unbekannten Bedingungen sprühtrocknet und anschließend in einem Muffelofen thermisch nachbehandelt. Hierbei wurden die Partikel stets bei einer Temperatur von 400 °C über verschiedene Zeiten nachkalziniert. Die Partikelgröße wurde dann im Anschluss mittels TEM bestimmt und konnte auch mittels XRD validiert werden. Da sich die Zersetzungskinetik der Metallnitrate sowie das Koaleszenzverhalten ähnelt, kann hier beispielhaft die Entwicklung der Partikelgröße von Nickeloxid-Partikeln auf  $\text{SiO}_2$  mit der von Cobaltoxid-Partikeln auf  $\text{SiO}_2$  verglichen werden.

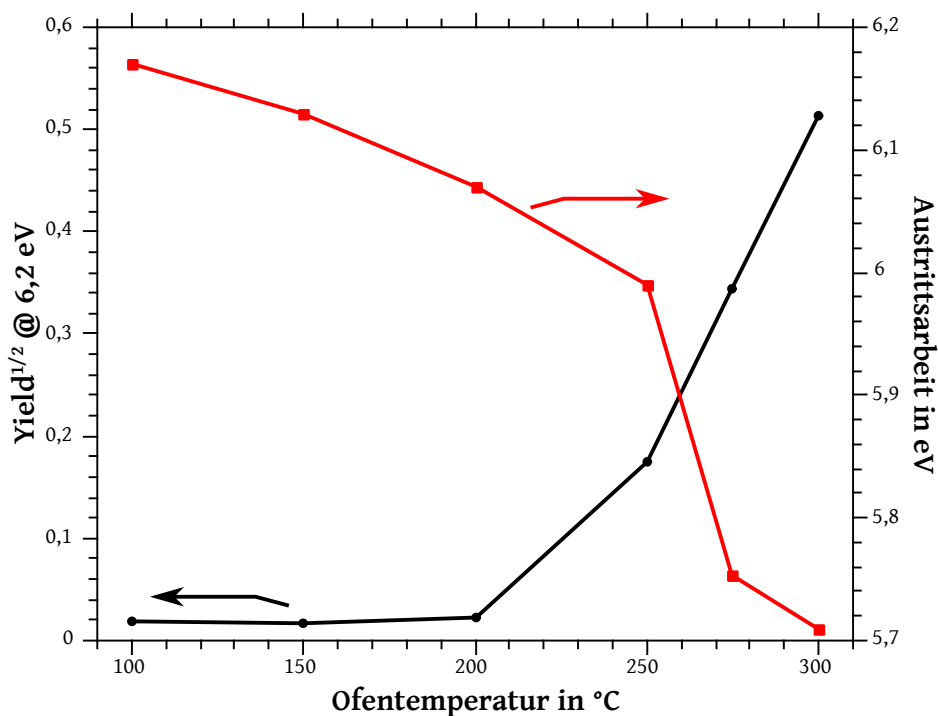


Diagramm 28: Verlauf der Austrittsarbeit und der Photoausbeute für die geträgerte, temperaturinduzierte Zersetzung von Nickelnitrat auf  $\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit der Reaktortemperatur.

Aus den Messdaten kann die Austrittsarbeit für jede Ofentemperatur ermittelt werden. Die Daten zeigen bereits analog zu den Daten der reinen Nickel-Zersetzung das typische Schema einer einsetzenden und temperaturabhängigen Umwandlung, wie es auch z. B. in Diagramm 60 (Anhang, Seite 174) zu erkennen ist. Die Austrittsarbeit ist zusammen mit der Photoausbeute zu einer konstanten Wellenlänge als eine Art einfache Monitorgröße in Diagramm 28 dargestellt. Unter der Annahme, dass das Substrat keinen Einfluss auf die Photoemission des Nickeloxids nimmt, kann für das Nickeloxid die Austrittsarbeit des berechneten Bulk-Nickeloxids für die partikelgrößenabhängige Austrittsarbeit angenommen

werden (Kapitel 5.1.2). Somit können aus den bestimmten Austrittsarbeiten zu den jeweiligen Reaktortemperaturen Primärpartikelgrößen der Nickeloxid-Partikel angenommen werden. Diese sind in Diagramm 29 dargestellt. Zusätzlich wurde vorher bestimmt, dass das  $\text{SiO}_2$  keine erfassbare Photoemission im untersuchten Wellenlängenbereich besitzt, da die für reines Köstrosol 0830 ermittelten Maximalwerte stets unterhalb von  $\sqrt{Y} = 0,01$  blieben.

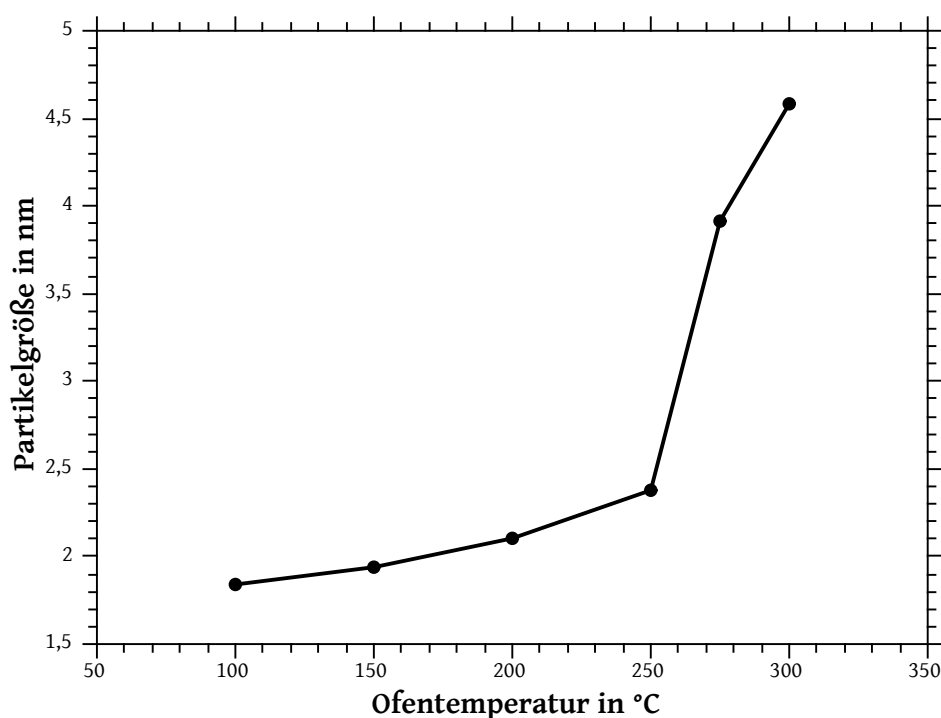


Diagramm 29: Berechnete Primärpartikelgröße in Abhängigkeit der Reaktortemperatur für die geträgerte Zersetzung von Nickelnitrat auf  $\text{SiO}_2$  auf Basis der ermittelten Austrittsarbeit.

Die in Diagramm 29 erhaltenen Primärpartikelgrößen zeigen ein Anwachsen mit der Reaktortemperatur infolge des temperaturinduzierten Wachstums. Die letzten beiden Primärpartikelgrößen lassen sich mit denen der geträgerten Zersetzung von Cobalt vergleichen, welche in Diagramm 30 dargestellt ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Beobachtung der Austrittsarbeit in Kombination mit der Berechnung der Primärpartikelgröße dazu eignet, diesen Wachstumsprozess direkt on-line zu verfolgen und somit den Schritt der späteren Versinterung und der aufwändigeren TEM-Bildauswertung zu ersetzen, nachdem das System über einige wenige TEM-Proben entsprechend validiert wurde und die Abweichungen der Berechnungsmethode im Vergleich zu den TEM-Proben bekannt sind. Grundsätzlich scheinen diese Abweichungen jedoch geringer zu sein als die von XRD zu TEM oder gar als die per Chemisorption ermittelten mittleren Durchmesser

der Metalloxid-Primärpartikel (Röhrbein et al., 2017). Sofern also eine rein geometrische Größe von Interesse ist, scheint die Photoemission ein interessantes Verfahren darzustellen um ggf. auch Substrateinflüsse auf die Sinterungskinetik zu untersuchen (Iijima and Ajayan, 1991).

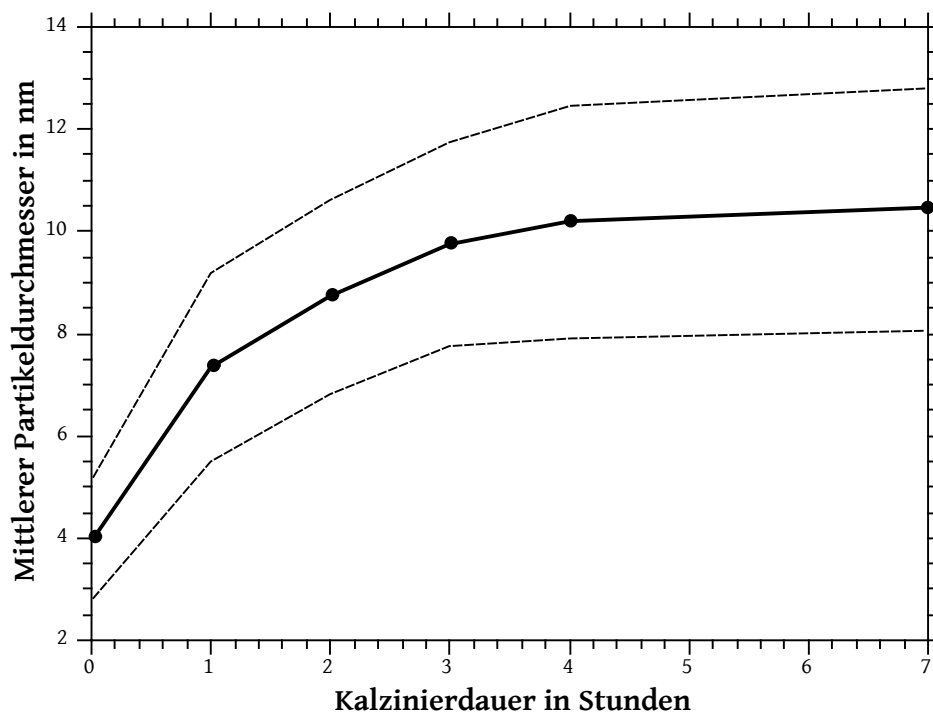


Diagramm 30: Darstellung des mittels TEM ermittelten Primärpartikeldurchmessers der geträgerten Cobaltoxid-Partikel in Abhängigkeit der nachträglichen Kalzinierdauer. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf der geometrischen Standardabweichung der Messdaten. Daten entnommen aus: Röhrbein et al. (2017).



### 4.3 Übersicht über bisher gemessene Austrittsarbeiten

Grundsätzlich ist der reine Vergleich der absolut gemessenen Austrittsarbeit in eV nicht sinnvoll, da sie je nach eingesetzter Messmethode und der durchgeführten Probenvorbereitung stark voneinander abweichen (Henrich and Cox, 1994). Um aber eine grundsätzliche Übersicht über einige der im Rahmen dieses Projektes erhaltenen Austrittsarbeiten zu geben, soll die folgende Tabelle 1 eine Übersicht über mögliche Austrittsarbeiten geben.

Allgemein soll diese Tabelle eher dazu dienen, schnell gut geeignete Materialien oder Kombinationen zu finden, da die hier dargestellten Materialien sich für die Photoemission eignen und je geringer ihre Austrittsarbeit ist, desto besser messen lassen. Dies gilt insbesondere dann, wenn die Partikel modifiziert werden sollen. Als nahezu nicht messbarer Träger hat sich hingegen  $\text{SiO}_2$  (Vgl. Kapitel 7.1) bewährt.

Interessant sind die Ergebnisse für reine Metalle: Aufgrund der hohen Anforderungen an die Synthese sind aufwändige Reaktoren notwendig, um eine vollständige Dichtigkeit zu gewährleisten. Die mittels SN-APES System durchgeführten Messungen lieferten in beiden Fällen Austrittsarbeiten, die sehr gut mit den jeweiligen Literaturwerten für die Austrittsarbeit der reinen Metalle übereinstimmten. Die Rohdaten wurden in diesem Fall für Primärpartikelgrößen von 40 nm erhalten und mittels der partikelgrößenabhängigen Austrittsarbeit nach Makov (Kapitel 5.1.2) korrigiert. Der Einfluss der Partikelgröße (klassierte Vollkugeln) betrug z.B. bei Eisen +0,05 eV. Wurde das Eisen durch Zugabe von Sauerstoff oxidiert, wurde derselbe Wert für Eisenoxid erhalten, der bereits aus vorherigen Messungen bekannt war. Die Bestimmung der Austrittsarbeit scheint in diesem Fall gut dazu geeignet zu sein, den Oxidationszustand zu bestimmen, da geeignete Referenzmessungen möglich waren. So zeigte bereits die Zugabe von geringsten Mengen Sauerstoff (Wechsel auf Stickstoff 5.0 ohne vorgeschalteten Sauerstoff-Absorber) eine messbare Erhöhung der Austrittsarbeit von ca. 0,15 eV. Die Messdaten sind dargestellt in Diagramm 59 im Anhang auf Seite 173.

Tabelle 1: Übersicht über bisher gemessene Austrittsarbeiten im Vergleich zu Literaturdaten

Material	$\phi$ Literatur in eV	$\phi_{P,x \rightarrow \infty}$ SN-APES in eV	
		Funkengenerator	Sprühtrocknung
TiO <sub>2</sub> , Rutil	4,9 <sup>1</sup>	5,6	5,6
TiO <sub>2</sub> , Anatas	5,1 <sup>1</sup>		5,8
SiO <sub>2</sub> , Köstrosol 0830AS	5,9 .. 6,2 <sup>2</sup> ; 10 <sup>3</sup>		6,0 .. 6,1
SiO <sub>2</sub> , Stuttgart	5,9 .. 6,2 <sup>2</sup> ; 10 <sup>3</sup>		6,04
Chromoxid			6,0
Eisen <sup>4</sup>	4,3 <sup>5</sup>	4,30	
Eisenoxid	5,49 .. 6,1 <sup>6</sup>	5,85	5,8 .. 6,0
Aluminiumoxid	3,1 <sup>7</sup>	5,4	5,5 .. 6,0
Silberoxid, voll oxidiert	4,75 .. 5,15 <sup>8</sup>	5,5	
Silber, gering oxidiert	4,88 <sup>8</sup>	4,8 .. 5,0	
Cobaltoxid	4,5 .. 5,3 <sup>1, 3</sup>		5,6
Nickeloxid	5,2 .. 5,6 <sup>1</sup>		5,39
Kupfer <sup>4</sup>	4,4 <sup>5</sup>	4,40	
Kupferoxid	5,08 ... 5,79 <sup>9</sup>	5,36	5,33 .. 5,4
Zinkoxid	3,9 .. 6 <sup>10</sup>		5,6 .. 5,65

<sup>1</sup> Henrich and Cox (1994)<sup>2</sup> Giordano et al. (2006), Wendt et al. (2005) für *natürlich oxidiert*<sup>3</sup> Philip et al. (1983)<sup>4</sup> Messungen durchgeführt in Duisburg an reinen Metallpartikeln<sup>5</sup> Fomenko (2012)<sup>6</sup> He (2017), je nach Kristallstruktur 6,1 5,49 für (001) bzw. (00 – 1)<sup>7</sup> Vinet et al. (1985), für reines Aluminium wurde 4,3 eV bestimmt, eine Oxidation führte angeblich zu einer Veränderung von  $\Delta\phi = -1,2$  eV<sup>8</sup> Barik et al. (2003), zeigt u. a. die starke Schwankung des Wertes<sup>9</sup> Assimos and Trivich (1974) bzw. Mishra et al. (2016) je nach Kristallstruktur 5,24 5,79 5,20 5,08 eV für (111) ( $\bar{1}11$ ) (011) (101)<sup>10</sup> Jacobi et al. (1984), je nach Behandlung, Kristallstruktur und Zeitabhängigkeit

---

## 5 Einfluss morphologischer Änderungen

Die grundlegende Idee des Messverfahrens bestand aus einer oberflächennormierten Messmethodik (siehe Kapitel 3.5). Hierbei sollte unter anderem verhindert werden, dass prozessbedingte Verschiebungen der PGV oder Änderungen der Partikelstruktur die Messung beeinträchtigen. Durch die Verwendung eines DMA konnte dies sichergestellt werden und es konnte ebenfalls in Kapitel 3.5 gezeigt werden, dass die Messung Oberflächen-normiert erfolgt. Da jedoch morphologische Änderungen ab einem bestimmten Größenbereich auch die hier erfasste Messgröße der Austrittsarbeit beeinflussen, kann dies genutzt werden, um mehr über eine Änderung dieser Größe zu erfahren. Konkret ist die Austrittsarbeit der Partikel eine Funktion der Partikelgröße, wie bereits in Kapitel 2.3 diskutiert wurde. Es soll nun im Folgenden untersucht werden, ob sich diese Theorie mit Messdaten belegen lässt und inwieweit eventuell eine der beiden Theorien von Wood und Makov zur partikelgrößenabhängigen Austrittsarbeit genutzt werden kann, um aus der gemessenen Änderung der Austrittsarbeit auf eine Änderung der Primärpartikelgröße rückschließen zu können.

Allgemein klassiert der DMA Partikel mit einer durch die eingestellte Spannung festgelegten elektrischen Mobilität, bei Partikeln, die aus perfekten Kugeln bestehen, ist dies also proportional zu ihrem Durchmesser. Sind die Partikel jedoch Aggregate oder Agglomerate aus kleineren Primärpartikeln (vgl. Kapitel 3.10) dann besitzen die Partikel zwar nach wie vor dieselbe Projektionsfläche Keller et al. (2001) und damit auch Wechselwirkungsfläche für die Photonen, die klassierte Größe entspricht jedoch keiner geometrischen Größe mehr, sondern nur noch einem Äquivalentdurchmesser. In diesem Fall ist das nicht störend, sondern kann durch die Bestimmung der Austrittsarbeit dazu genutzt werden, Informationen über die Substruktur, also die Primärpartikelgröße, der Partikel zu gewinnen. In den folgenden Kapiteln wird die partikelgrößenabhängige Aufladeeffizienz in Abhängigkeit verschiedener Partikelmorphologien untersucht, sowie die partikelgrößenabhängige Austrittsarbeit anhand von sphärischen Modellpartikeln.

## 5.1 Partikelgröße

Wie bereits in der Einleitung angesprochen, klassiert ein DMA nach der elektrischen Mobilität der Partikel. Dies lässt sich gut durch den direkten Vergleich von Vollkugeln und Agglomeraten gleicher Mobilität verdeutlichen: In Abbildung 29 sind zwei TEM-Bilder von Partikeln mit derselben elektrischen Mobilität gezeigt. Lediglich die Vollkugeln zeigen einen Durchmesser von etwa 150 nm, der dem theoretischen Erwartungswert entspricht, welcher aus der angelegten DMA Spannung resultiert. Dies zeigt, dass insbesondere bei Agglomeraten eine Charakterisierung lediglich nach ihrer Mobilität nicht genügt. Hier könnte sich die Photoemission anbieten, da die Austrittsarbeit insbesondere bei sehr kleinen Partikeln von ihrer Größe beeinflusst wird und bereits durch Zhou and Zachariah (2012) gezeigt werden konnte, dass die Austrittsarbeit nur von der Primärpartikelgröße, nicht jedoch von der Agglomeratgröße abhängt.

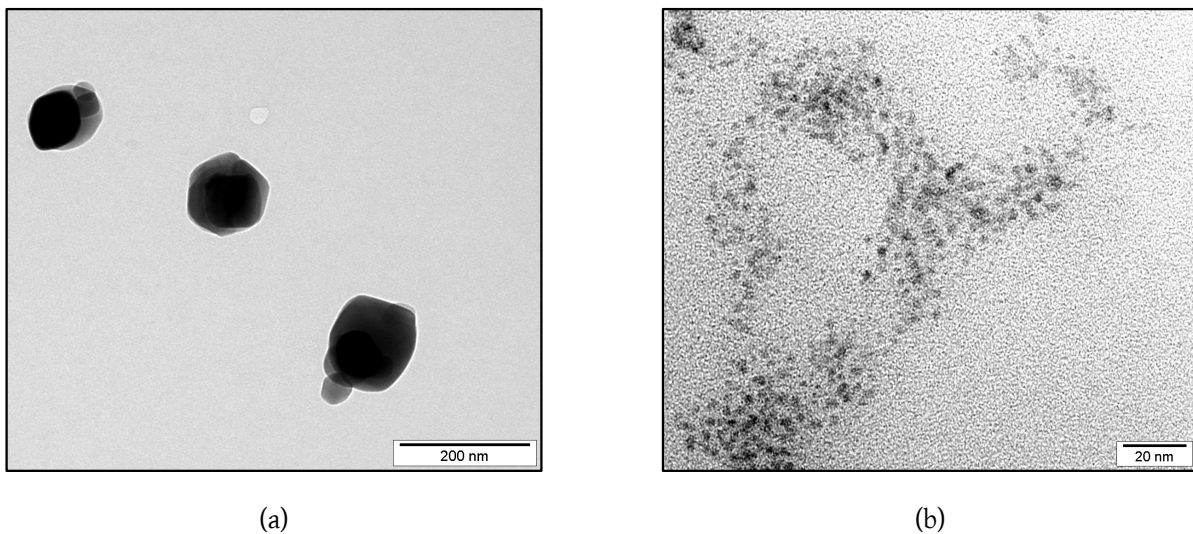


Abbildung 29: TEM-Mikroskopie zur Darstellung der jeweils verwendeten Partikelmorphologie  
 (a) Partikel aus Sprühtrocknung von Kupfernitrat bei 1100 °C  
 (b) Partikel-Agglomerat aus Funkengenerator mit Kupfer-Elektroden.

Wird die Photoemission für verschieden große Vollkugeln bestimmt, resultieren die in Diagramm 31 gezeigten Kurven. Es sind zwei eindeutig partikelgrößenabhängige Effekte erkennbar: Die Kurven sind mit zunehmender Partikelgröße nach links verschoben, d. h. je größer der Partikeldurchmesser, desto geringer die Austrittsarbeit. Dies passt gut zur Theorie und soll im Folgenden mit kleineren Partikeln noch genauer untersucht werden. Neben diesem Effekt ist aber auch noch ein weiterer zu beobachten. Mit größeren Partikeln nimmt die Photoemission bzw. der Wert für  $Y^{\frac{1}{2}}$  bei höheren Photonenenergien ab. Dies ist auf die zunehmende Projektionsfläche und das Arbeitsprinzip von SN-APES

zurückzuführen: Je größer die Partikel werden und je höher die Photonenenergie ist, desto höher ist die Entladungswahrscheinlichkeit durch ein erfolgreiches Herauslösen eines Elektrons. Geschieht dies jedoch sogar zweimal bei demselben Partikel, dann bleibt es nicht neutral, sondern wird erneut geladen, in diesem Fall nicht mit einem negativen Vorzeichen wie zu Beginn, sondern dadurch, dass es nun zwei Elektronen verloren hat, mit einem positiven Vorzeichen. Es wird aber genauso wie die nicht entladenen Partikel im Elektroabscheider abgeschieden, sodass es als geladenes Partikel erfasst wird. Die doppelte Wechselwirkung wird somit unterschlagen. Dies führt zu einem scheinbaren Abnehmen der Photoemission, welcher rein statistisch bedingt ist und auch mittels Monte-Carlo Simulation (siehe Kapitel 3.4) gezeigt werden konnte. Es handelt sich somit nur um ein Artefakt, welches jedoch die Bestimmung der Austrittsarbeit nicht beeinflusst.

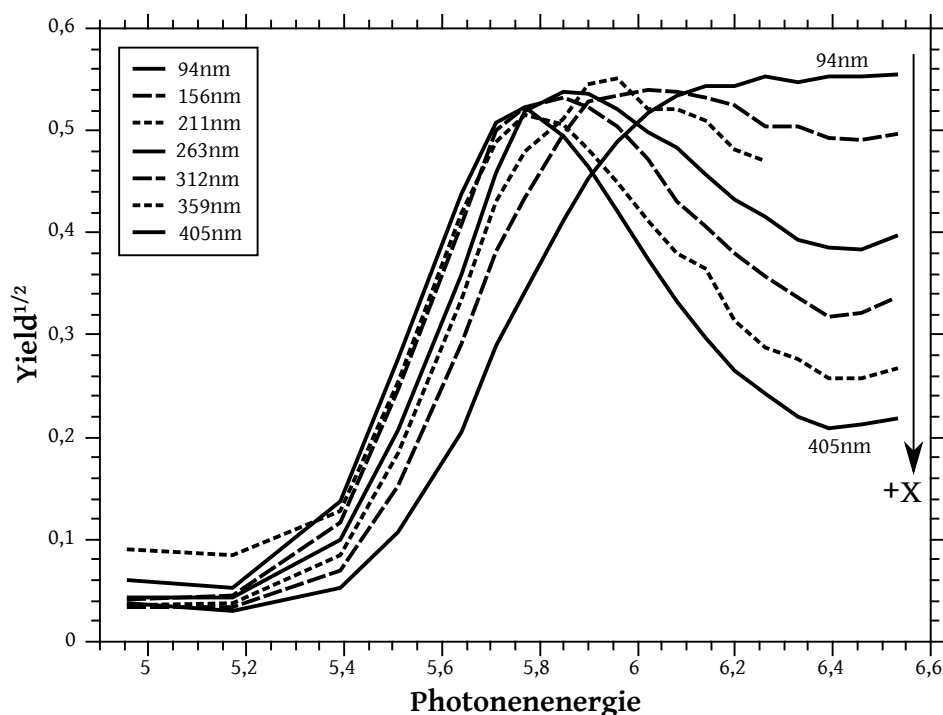


Diagramm 31: Partikelgrößenabhängige Photoemission für Kupferoxidpartikel aus Kupfernitrat bei einer Reaktortemperatur von 1100 °C. Zu erkennen ist die mit zunehmender Partikelgröße abnehmende Photoausbeute in Folge von Mehrfachaufladung der Partikel.

### 5.1.1 Partikelgrößenabhängige Aufladeeffizienz

Um die Aufladeeffizienz in Abhängigkeit der Partikelgröße zu bestimmen, wurden zunächst Vollpartikel mit bekannter Mobilität und somit mit bekanntem Partikeldurchmesser klassiert und die Aufladungswahrscheinlichkeit bestimmt. Im Anschluss wird derselbe Versuch mit Agglomeraten aus einem Funkengenerator mit sehr kleinen Primärpartikeln, aber verschieden großen Agglomeraten wiederholt. Es wird in beiden Fällen jedoch nicht die Austrittsarbeit, sondern nur die Aufladungswahrscheinlichkeit bestimmt. Der Theorie nach sollte sich dieser Wert proportional zur Wechselwirkungsquerschnittsfläche der Partikel verhalten. Nach Keller et al. (2001) ist diese proportional zur elektrischen Mobilität ( $b$ ) der Partikel, aus welcher der mobilitätsäquivalente Durchmesser ( $x$ ) resultiert. Daher ist zu erwarten, dass  $Y \propto b^{-1} \propto x^2$  bzw. um eine einheitliche Skalierung der Y-Achse zu gewährleisten  $Y^{\frac{1}{2}} \propto x$ .

#### 5.1.1.1 Vollpartikel

Die für Vollpartikel aus bei 1100 °C kalzinierten Kupfernitratpartikeln erhaltenen Photoemissionskurven für drei verschiedene Bestrahlungswellenlängen und unterschiedliche Partikelgrößen sind in Diagramm 32 dargestellt.

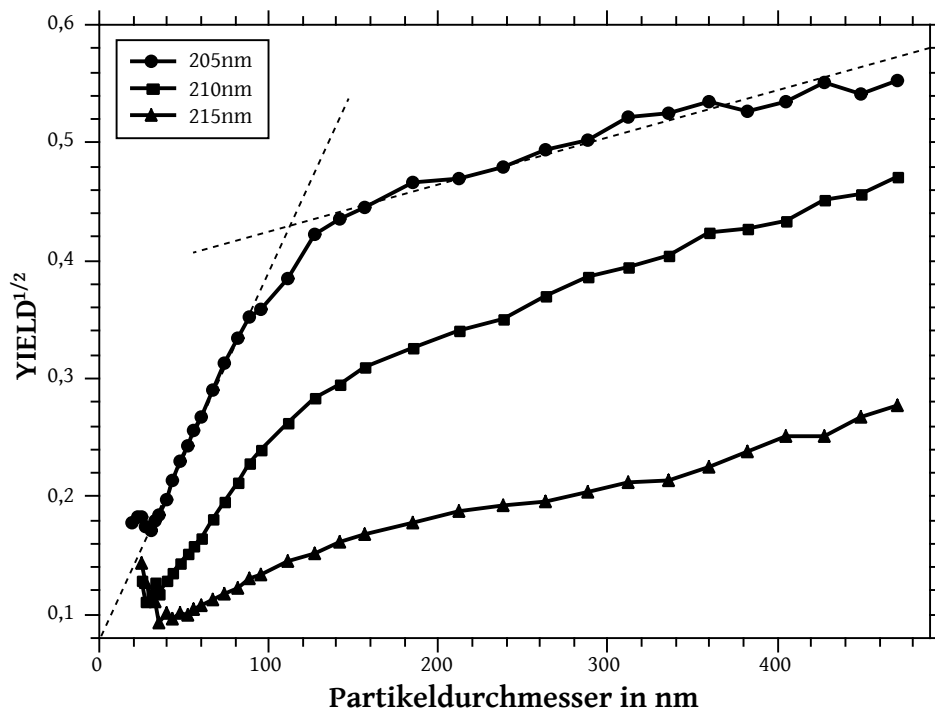


Diagramm 32: Darstellung der SN-APES-Daten für die Aufladeeffizienz verschieden großer Kupferoxid Partikel bei drei konstanten Wellenlängen.

Die gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Verlauf unter Annahme einer Partikelgrößenabhängigen Austrittsarbeit nach Makov oder Wood und einer quadratischen Abhängigkeit der wechselwirkungs Querschnittsfläche der Partikel von dem Partikeldurchmesser. Es folgt eine lineare Abhängigkeit der Photoausbeute ( $\sqrt{Y}$ ) von dem Partikeldurchmesser, wie von Keller et al. (2001) gezeigt. Es ist zu erkennen, dass sich die Wurzel des Yields etwa linear zum Partikeldurchmesser verhält, jedoch scheint es zwei verschiedene Bereiche zu geben, die ineinander übergehen (gestrichelte Linien). Dies könnte auf die partikelgrößenabhängige Fluchtwahrscheinlichkeit nach Filippov et al. (1993) zurückgeführt werden. Wird zur Korrektur der Daten die in Kapitel 2.2 diskutierte Gleichung 2.8 verwendet, lässt sich aus dem Ausdruck  $Kn = \lambda_r r^{-1}$  der Parameter  $\lambda_r$  anpassen, sodass der Kurvenverlauf linear wird.

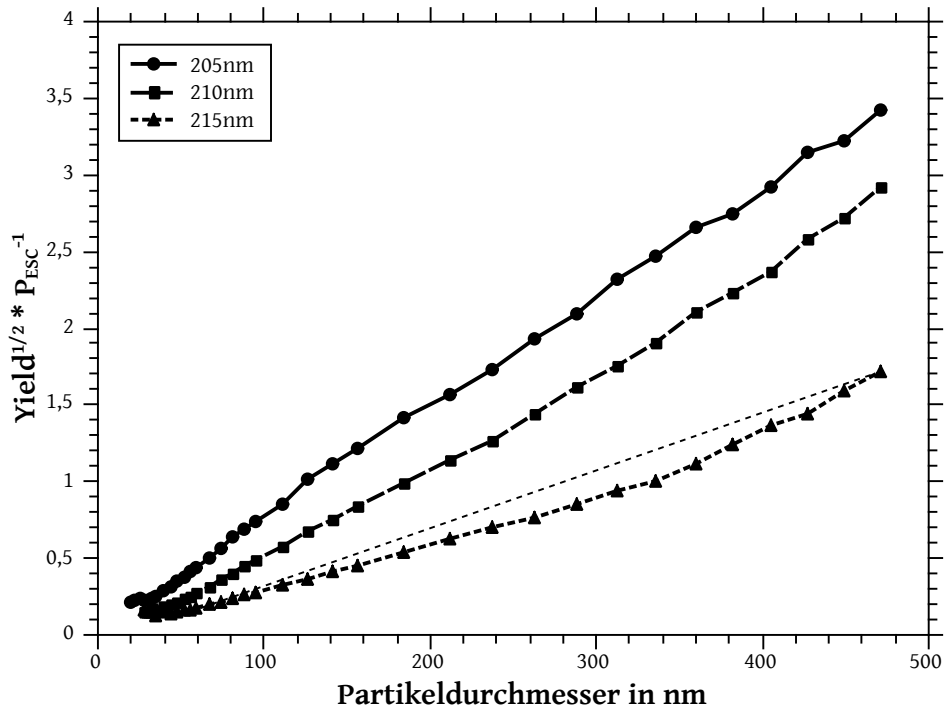


Diagramm 33: Nach Philippov korrigierte Rohdaten zeigen die Anpassung des Fitparameters  $\lambda_{m,Fit}$  an die Daten für eine Bestrahlungswellenlänge von 205 nm um einen perfekt linearen Verlauf zu erreichen.

Dies wurde beispielhaft für die bei einer Wellenlänge von 205 nm erhaltenen Daten durchgeführt, und die resultierenden Daten sind in Diagramm 33 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Verlauf nun wie zu erwarten eine lineare Abhängigkeit der Photoemission von der Partikelquerschnittsfläche darstellt. Wird der mittels Fit erhaltene Wert für  $\lambda_r$  auch zur Korrektur der übrigen verwendeten Wellenlängen eingesetzt, folgt jedoch kein linearer Verlauf mehr, sondern die Kurve krümmt sich, wie mit der gestrichelten Linie bei 215 nm

angedeutet. Wird nun für jede Wellenlänge ein eigener Wert für  $\lambda_r$  bestimmt, bei dem die Abweichung zur linearen Anpassung minimal wird, werden die in Diagramm 34 dargestellten Werte für  $\lambda_r$  erhalten. Es scheint also eine direkte Abhängigkeit von der Wellenlänge zu bestehen. Dies widerspricht der Annahme, dass es sich bei  $\lambda_r$  um einen reinen Gasparameter handelt, da sich die Gaszusammensetzung während der Versuche nicht ändert. Eine mögliche Interpretation der Beobachtungen ist in Kapitel 7.3 weiter diskutiert.

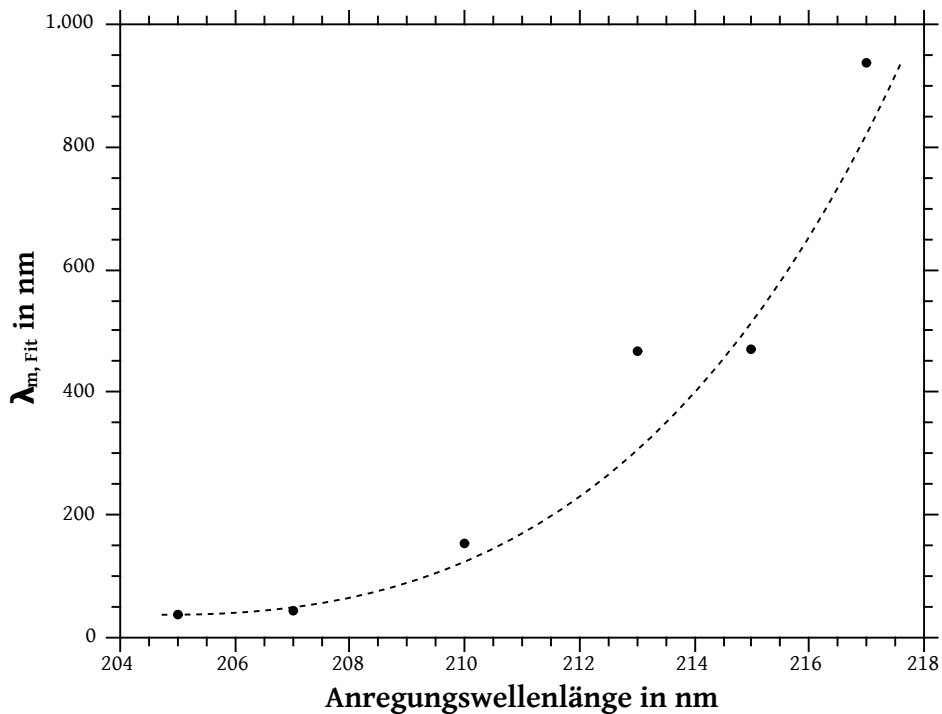


Diagramm 34: Darstellung der jeweiligen  $\lambda_m$  Fitparameter. Zu erkennen ist die Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Interessant ist zudem, dass der bereits in Diagramm 32 angemerkte Übergangspunkt zwischen den beiden Geraden verschiedener Steigung sich scheinbar mit der Wellenlänge des zur Bestrahlung genutzten UV-Lichts verändert. Bei doppelt logarithmischer Auftragung der Messdaten ist dieser Übergangspunkt noch besser zu erkennen, wie in Diagramm 35 dargestellt ist. Der Übergangspunkt ist jeweils mit einem Dreieck markiert. Es ist zu erkennen, dass der Übergang vom steilen in den flachen Verlauf mit Zunahme der Wellenlänge ebenfalls eher eintritt, bzw. mit höheren Photonenenergien später erfolgt.

Werden die in Diagramm 34 bestimmten Werte für die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Gas in Abhängigkeit der Bestrahlungswellenlänge umgerechnet in die kinetische Energie des Photoelektrons resultierend aus der Photonenenergie abzüglich der zur Photoemission notwendigen Austrittsarbeit, so ergeben sich die in Diagramm 36 dar-



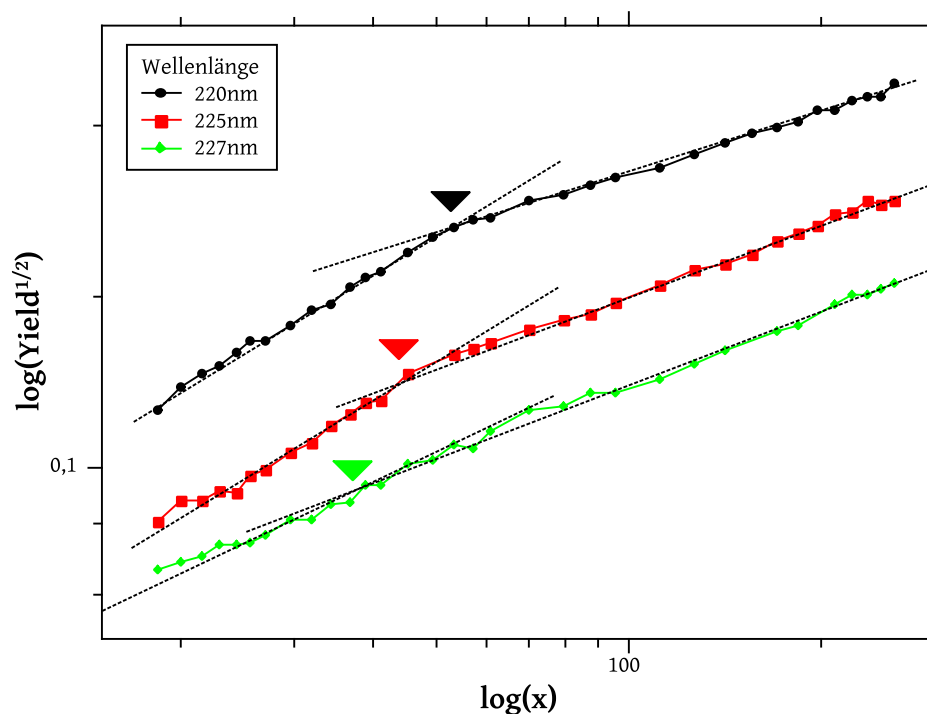


Diagramm 35: Doppelt logarithmische Auftragung der Aufladungseffizienz für Nickeloxidpartikel bei verschiedenen Wellenlängen und in Abhängigkeit der Partikelgröße. Es sind zwei Steigungen zu erkennen, die an wellenlängenabhängigen Bereichen ineinander übergehen.

gestellten Datenpunkte. Zum Vergleich wurde der von Filippov bestimmte Wert mit aufgenommen. Der Übersicht halber wurde eine logarithmische Skalierung der Y-Achse gewählt. Die Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit zunehmender kinetischer Energie abnimmt, d.h. eine Ionisation von Gasmolekülen bereits früher stattfindet.

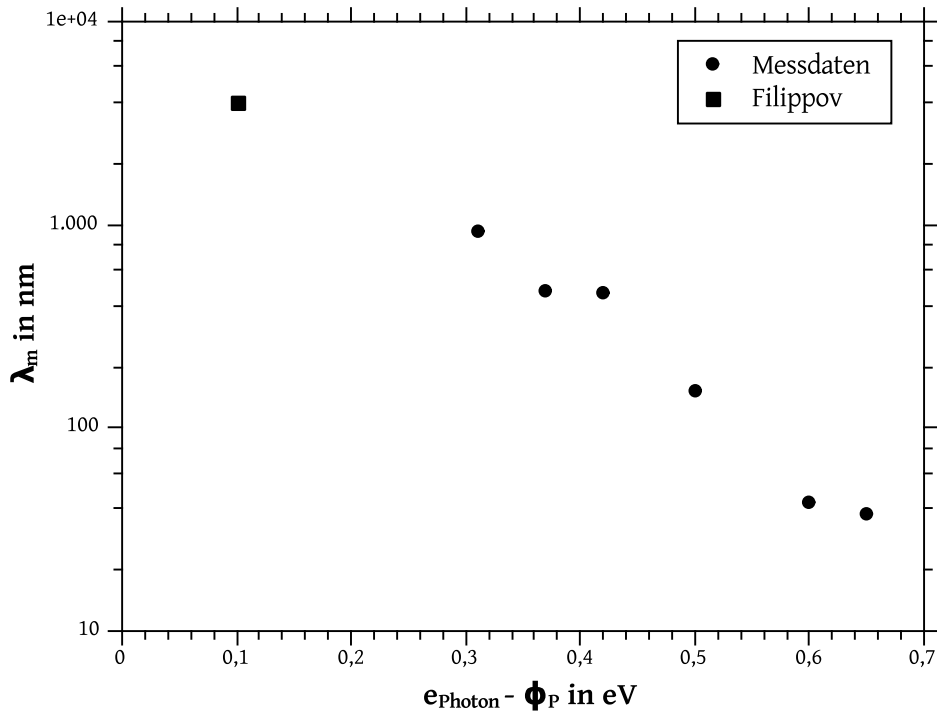


Diagramm 36: Darstellung der ermittelten freien Weglängen  $\lambda_m$  in Abhängigkeit der kinetischen Energie des Photoelektrons (als Differenz der Photonenenergie zur Austrittsarbeit). Zusätzlich ist der von Filippov und Schmidt-Ott (1992) bekannte Wert für eine Argon Atmosphäre als Referenzpunkt gegeben.

### 5.1.1.2 Agglomerate

Zur Untersuchung der Aufladungswahrscheinlichkeit von Agglomeraten wurden mittels Funkengenerator und Kupferelektroden gering oxidierte Kupfernanopartikel hergestellt. Die Primärpartikelgröße der Agglomerate beträgt etwa 3 nm und kann nicht mehr zuverlässig mittels TEM-Bildauswertung bestimmt werden, da sie im Größenbereich des Hintergrundrauschens liegt. Jedoch lässt sich mit den TEM-Bildern zumindest nachweisen, dass die Primärpartikelgröße deutlich unterhalb der Partikelgröße der Vollpartikel liegt (siehe Abbildung 29). Die Agglomerate werden mittels DMA nach ihrer Mobilität klassiert, und analog zum vorherigen Kapitel wird die Aufladungswahrscheinlichkeit bestimmt. Es resultieren die in Diagramm 37 dargestellten Daten.

Es ist hierbei jedoch anzumerken, dass während der Versuche der DMA nicht korrekt kalibriert war, sodass keine absolute Aussage über die Äquivalentdurchmesser der klassierten Agglomerate gemacht werden kann, die relative Größenskala (bzw. deren Linearität und Proportionalität) ist jedoch korrekt und die verwendeten Äquivalentgrößen liegen im selben Bereich wie im vorherigen Experiment. Die Daten sind daher vergleichbar. Es

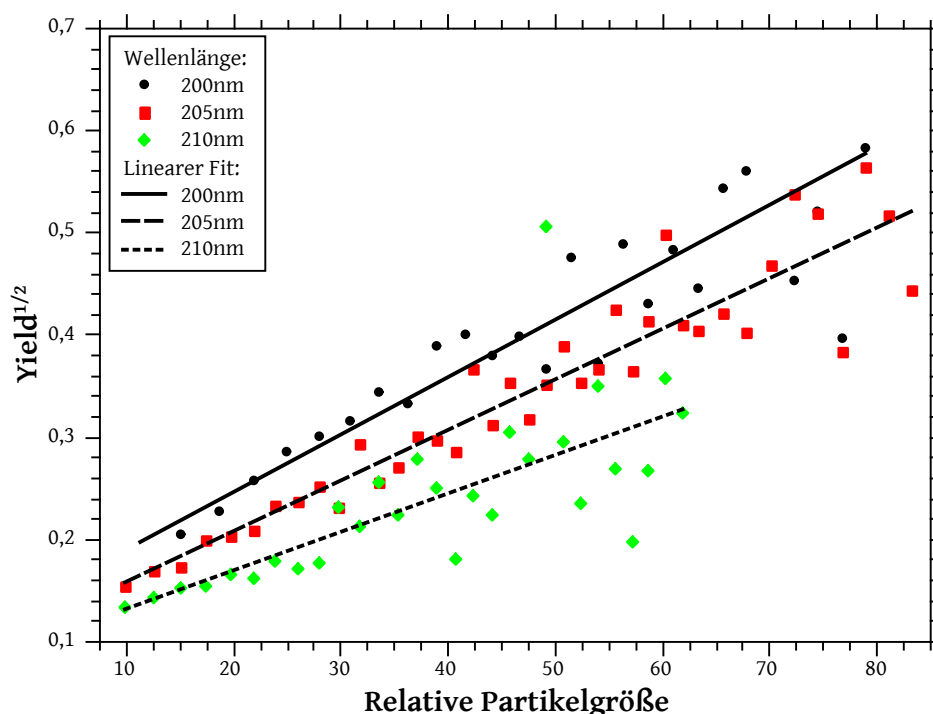


Diagramm 37: Darstellung der SN-APES-Daten für die Aufladeeffizienz verschieden großer Agglomerate bei konstanter Wellenlänge. (Der absolute Äquivalentdurchmesser auf der X-Achse ist nicht kalibriert und stimmt daher nur grob mit dem wahren mobilitätsäquivalenten Durchmesser überein. Der Fehler beträgt etwa  $\pm 20\%$  bezogen auf die Skalierung der X-Achse.

fällt auf, dass die Resultate sehr verrauscht sind. Dies liegt an der Partikelquelle Funken-generator und der über die Zeit stark schwankenden Partikelkonzentration. Da das Messverfahren sequenziell arbeitet, muss die Konzentration über einen längeren Zeitraum ähnlich sein, was hier durch starke Schwankungen leider nicht der Fall ist. Daher sind die Resultate verrauscht. Sie zeigen jedoch einen klar erkennbaren Unterschied im Vergleich zu den Daten der Vollpartikel, nämlich keinen erkennbaren Übergang zwischen zwei voneinander verschiedenen Steigungen. Vielmehr wirkt es so, als ob alle Messpunkte auf etwa einer Geraden liegen würden, wie im Diagramm angedeutet. Es scheint also einen eindeutigen Unterschied zwischen Vollpartikeln und Agglomeraten zu geben, unabhängig von ihrer Größe. Es muss an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Mobilitätsdurchmesser der Agglomerate stets unterhalb des beobachteten Übergangs in Diagramm 32 liegen, sodass dieser Übergang eventuell noch folgen könnte. Leider war es nicht möglich, noch größere Agglomerate aus derartig kleinen Primärpartikeln herzustellen.

### 5.1.2 Partikelgrößenabhängige Austrittsarbeit

Wie bereits in Kapitel 2.3 diskutiert besitzt die Partikelgröße einen Einfluss auf die ermittelte Austrittsarbeit. Es existieren zwei mögliche Theorien, die je nach betrachtetem Bilanzraum einen unterschiedlich großen Einfluss auf die Austrittsarbeit vorhersagen. Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche wurde die Austrittsarbeit für Vollpartikel aus Kupferoxid mit verschiedenen großen Durchmessern bestimmt. Die Ergebnisse der Versuchreihe sind in Diagramm 38 dargestellt. Hierfür wurde die jeweilige Funktion (Gl. 2.10 bzw. 2.11) an die Daten und die Austrittsarbeit für den unendlichen Festkörper  $\phi_{\infty}$  als Fitparameter angepasst. Wie zu erkennen, scheint es eine etwas bessere Anpassung der Daten zu dem Verlauf von Makov zu geben, wobei hier jedoch betont werden soll, dass es sich lediglich um eine Messreihe handelt.

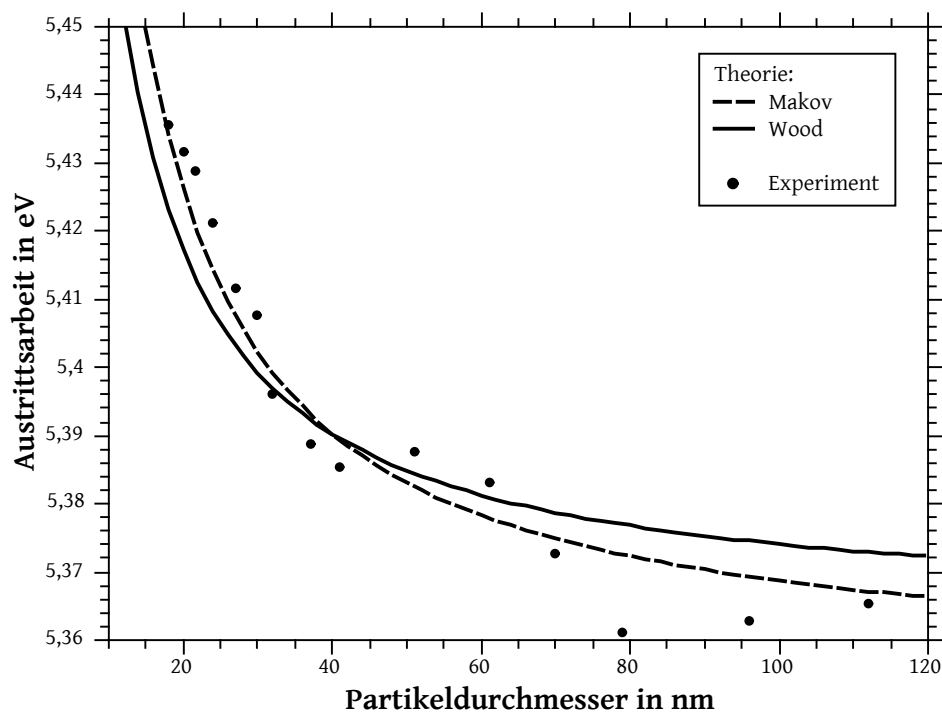


Diagramm 38: Darstellung der Messdaten für die Austrittsarbeit von Kupferoxidpartikeln hergestellt bei 1100°C aus Kupfernitrat für verschiedene Partikelgrößen.

## 5.2 Abschätzung der Primärpartikelgröße durch Versinterung

Die Erkenntnisse aus dem vorherigen Experiment lassen die Vermutung zu, dass es möglich sein müsste, durch die partikelgrößenabhängige Austrittsarbeit auf die Primärpartikelgröße schließen zu können, wenn ein verlässlicher Wert für die Austrittsarbeit der ebenen Fläche  $\phi_\infty$  vorliegt. Dieser kann auch ermittelt werden, indem die Austrittsarbeit für Partikel mit bekanntem Durchmesser ermittelt wird.

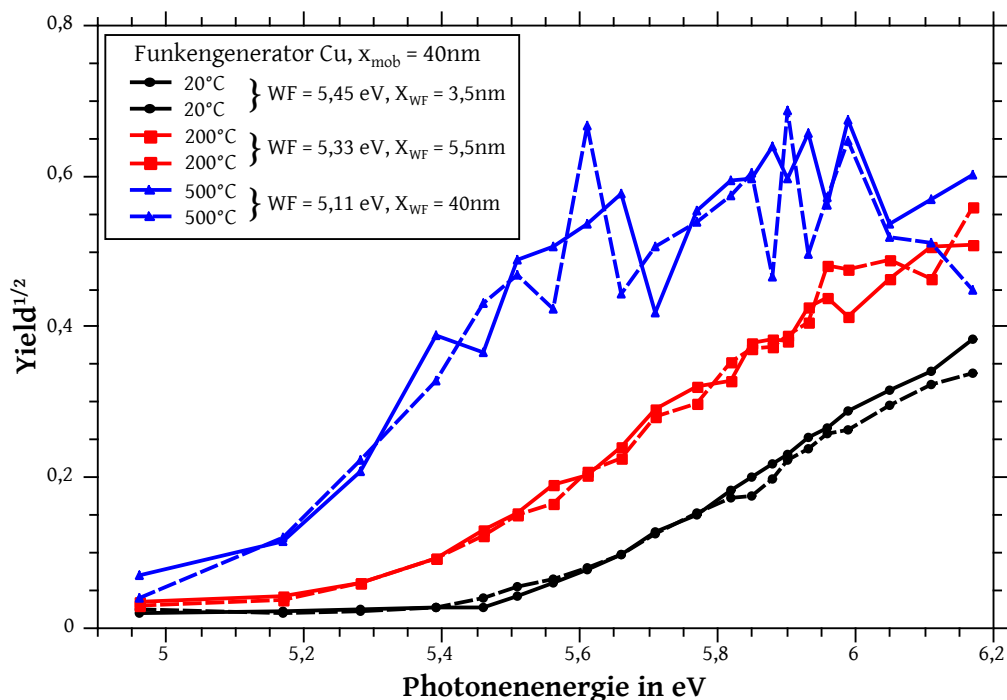


Diagramm 39: Cu-Agglomerate aus Funkengenerator bei verschiedenen Temperaturen versintert, jeweils mit einem Mobilitäts-äquivalenten Durchmesser von 40 nm klassiert. Aus der Änderung der Austrittsarbeit folgt die nach Makov berechnete Primärpartikelgröße. Es sind 2 Messungen dargestellt aufgrund der starken Schwankung der Partikelquelle.

Dies ist möglich, indem Agglomerate zu größeren Partikeln versintert werden, welche dann eine sphärische Form besitzen und mittels DMA klassiert werden können. Inwieweit die Partikel gänzlich versintert sind, lässt sich ebenfalls über die Änderung der Austrittsarbeit bestimmen. Sobald sich diese mit Erhöhung der Temperatur für Partikel konstanter Mobilität nicht mehr ändert, kann davon ausgegangen werden, dass die Partikel eine sphärische Form erreicht haben, da sie über keine Primärpartikel mehr verfügen, die in ihrer Größe noch zunehmen können. Zudem kann dies über die Temperatur, bei welcher die Partikel versintert werden, zusätzlich gut abgeschätzt werden.

Im Rahmen der durchgeführten Experimente wurden zunächst Agglomerate aus kleinen Kupferpartikeln mittels Funkengenerator erzeugt und mittels Rohrofen bei verschiedenen Temperaturen versintert. Die Partikel wurden stets mit derselben Mobilität klassiert und die Photoemission zu verschiedenen Photonenenergien bestimmt. Die Resultate sind in Diagramm 39 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Austrittsarbeit mit größerer Ofentemperatur abnimmt. Die Austrittsarbeit änderte sich bei Erreichen von 500 °C nicht mehr und besaß auch bei 750 °C noch denselben Wert. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese Austrittsarbeit der von sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von 40 nm entspricht. Aus diesem Wert kann nun die Austrittsarbeit der ebenen Fläche  $\phi_{\infty}$  bestimmt werden und hieraus kann schließlich auf die Primärpartikelgröße zurückgeschlossen werden.

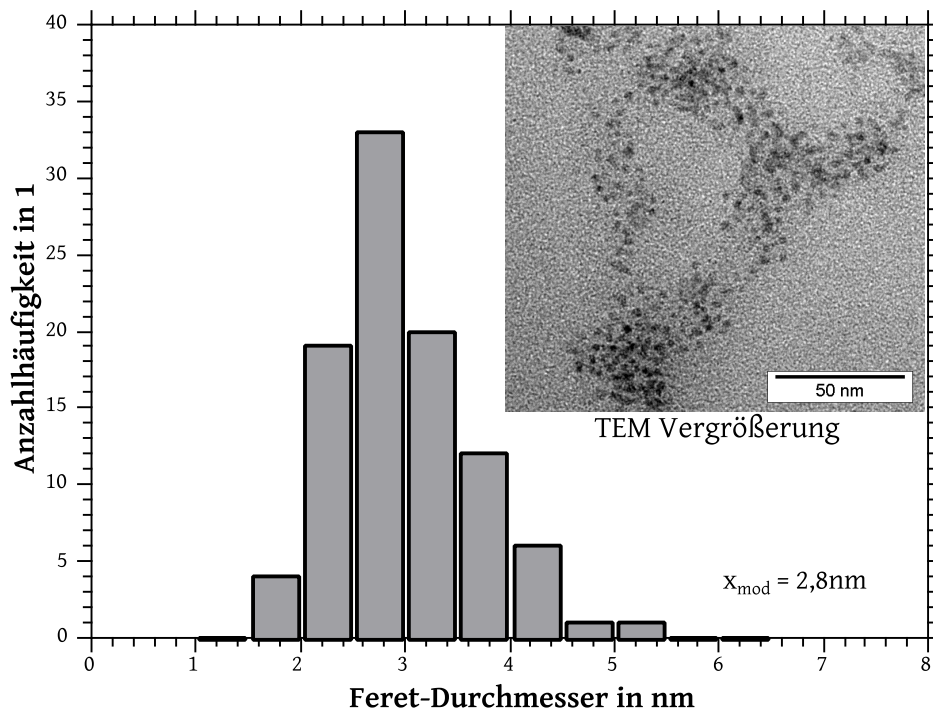


Diagramm 40: Partikelgrößenverteilung der unversinterten Primärpartikel (Feret-Durchmesser) der Cu-Agglomerate aus dem Funkengenerator aus der Bildauswertung von TEM Mikroskopen (kleines Bild).

Die berechneten Primärpartikelgrößen nach Makov sind für die jeweiligen Temperaturen in der Legende angegeben. Wird die Primärpartikelgröße nach Wood berechnet, wird ein Wert für 2,95 nm für die Primärpartikel bei 20 °C erhalten. Die theoretischen Werte weichen also leicht voneinander ab. Es wurde versucht, mittels TEM-Aufnahmen eine Aussage über die Primärpartikelgröße treffen zu können, jedoch ist eine kontrastreiche Abbildung der Partikel mit dem TEM schwierig, um so mittels Bildanalyse eine Größenverteilung

erstellen zu können. Auch führt die manuelle Auswertung zwangsläufig zu Fehlern, sodass hier die TEM-Bilder nicht als Referenz, sondern lediglich als grobe Richtung gedeutet werden sollten. Die Auswertung der TEM-Bilder ist dargestellt in Diagramm 40 und zeigt einen Modalwert der Primärpartikelgrößenverteilung der Agglomerate bei 20 °C von 2,8 nm. Dieser Wert ist interessanterweise näher an dem mittels Wood prognostizierten als an dem von Makov, auch wenn die Abweichung zu beiden Werten sicherlich im Bereich der Messungenauigkeit der manuellen Bildauswertungsmethode liegt. Grundsätzlich scheint die Photoemission aber dazu geeignet zu sein, zumindest einen brauchbaren Schätzwert über die vorliegende Primärpartikelgröße zu liefern, sofern es möglich ist, einen Kalibrierpunkt anzufahren. Eine Anwendung dieser Methodik unter realen Einsatzbedingungen folgt im Anwendungskapitel 7.1.

## 6 Oberflächensensitivität

Adsorbate spielen eine große Rolle in der Untersuchung von Umweltaerosolen, da diese Partikel üblicherweise nicht aus reinem Bulk-Material bestehen, sondern sich auf ihrer Oberfläche Substanzen befinden (Miguel and Friedlander, 1978), die sich dort mit der Zeit z. B. durch Kondensationsvorgänge oder direkt während der Entstehung der Partikel z. B. durch Verbrennungsprozesse angelagert haben (Hart et al., 1993). Entsprechend wurde die Aerosol-Photoemission in diesem Bereich bisher auch häufig eingesetzt, z. B. zur Analyse von Vulkanaktivitäten (Ammann and Burtscher, 1990) oder Zigarettenrauch (Niessner and Walendzik, 1989).

Grundsätzlich können Adsorbate auf der Partikeloberfläche die Eigenschaften der Partikel stark beeinflussen, sodass sie nicht nur eine Aussage über die Partikelherkunft und *Geschichte* (im Sinne einer z. B. understöchiometrischen Verbrennung oder Ähnlichem) zulassen, sondern auch die Partikel- und damit verbundenen Pulvereigenschaften verändern können (Suttiponparnit et al., 2011). Dies kann neben der Handhabbarkeit oder Benetzbarkeit auch das Verhalten der Partikel gegenüber biologischen Zellen beeinflussen (Verma and Stellacci, 2010). Letztlich bietet es sogar eine Möglichkeit, durch das gezielte Aufbringen dünner Beschichtungen z. B. die Effektivität von Katalysatoren zu steigern (Inagaki et al., 2003, Tsumura et al., 2002, Zhang et al., 2008) oder die Dispergierbarkeit durch Aufbringen von Polymeren in verschiedenen Lösungsmitteln zu beeinflussen (Hong et al., 2009, Tang et al., 2006).

Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche soll gezeigt werden, welche Sensitivität das System gegenüber Partikeln mit aufkondensierten PAKs besitzt und ob sich Aussagen über die Bedeckung der Partikel machen lassen (Niessner et al., 1989, Woods III et al., 2012). Darüber hinaus wird versucht, Partikel mit Flüssigkeitsfilmen zu benetzen, bzw. die aufgetragenen Adsorbate und Kondensate durch thermische Behandlung der Partikel in einem Thermodenuder (Kapitel 3.9) bzw. Rohrofen wieder zu entfernen.



## 6.1 Polyzyklische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) bilden eine Stoffgruppe aus organischen Verbindungen, welche über mindestens zwei miteinander verbundene aromatische Ringsysteme verfügen. In Abbildung 30 ist dies am Naphthalin, dem einfachsten PAK, zu erkennen. Das ebenfalls abgebildete Methylcinnamat verfügt nur über einen aromatischen Ring und stellt daher kein PAK dar. Komplexere Stoffe bestehen aus mehreren Ringen, wie z. B. das Pyren oder das Perylen.

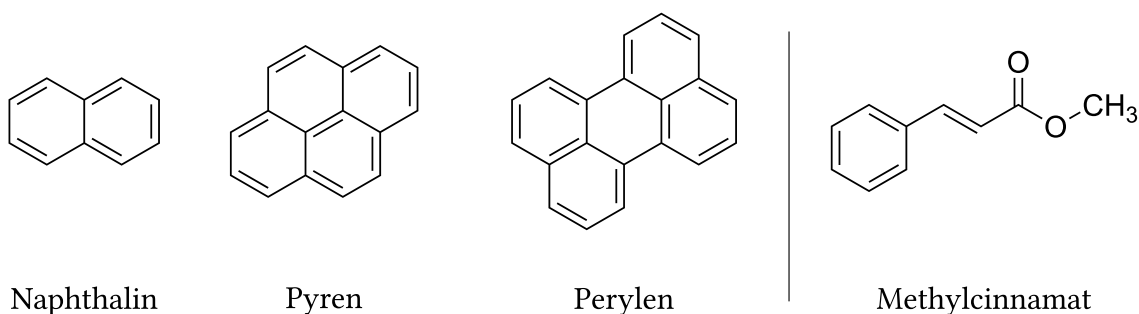


Abbildung 30: Strukturformeln ausgewählter PAKs (Mit Ausnahme des Methylcinnamates).

PAKs resultieren z. B. als Produkte unvollständiger Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wie Alkanen oder auch bei der Verbrennung komplexer Verbindungen wie Ligninen aus Holzbrennstoffen. Ihr Vorhandensein ist ein Indikator für eine schlechte Verbrennung. Gleichzeitig besitzen PAKs auch eine hohe Kanzerogenität (Kwamena et al., 2004), sie stehen also im Verdacht, Krebs auszulösen. Problematisch ist dies vor allem vor dem Hintergrund, dass PAKs während ungünstiger Verbrennung entstehen (Pöschl et al., 2001), danach zusammen mit den Abgasen und den darin enthaltenen Partikeln abkühlen und dabei auf diesen Partikeln kondensieren. Da diese Partikel häufig hinreichend klein sind, können sie in den Organismus (z. B. in die Lunge) gelangen und transportieren dann ebenfalls die PAKs auf ihrer Oberfläche dorthin.

Im Rahmen der hier durchgeführten Versuche soll der Einfluss einzelner PAKs auf die Photoemission gezeigt und die Sensitivität des Systemes abgeschätzt werden. Hierzu werden die PAKs verdampft bzw. sublimiert, da sie als Reinstoff oft als Feststoff vorliegen, und im Anschluss auf gasgetragenen Partikeln kondensiert. Das Partikelmaterial wird hierbei so gewählt, dass es keine Photoemissionseigenschaften besitzt und somit quasi *unsichtbar* für die Photoemission ist. Somit kann über eine Änderung der Photoemissionsrate auf das Vorhandensein von PAKs geschlossen werden. Zusätzlich soll untersucht werden, ob die Menge an PAKs quantifiziert werden kann. Eine Übersicht über verwendete PAKs, sowie deren thermodynamische Daten sind in Tabelle 2 gegeben.

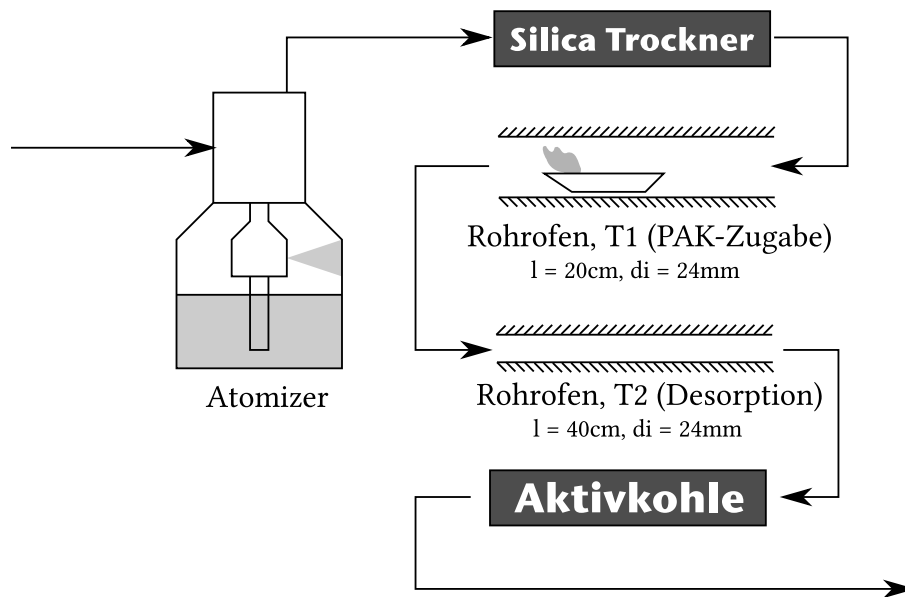


Abbildung 31: Schematischer Aufbau der Sprühtrocknung zur Herstellung gasgetragener nanoskaliger Partikel mit aufkondensierten PAKs auf ihrer Oberfläche und späterer Desorption im Desorptionsofen.

Zur Herstellung der  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikel wird eine kolloidale Silica-Lösung (Köstrosol 0830) verwendet, welche mit VE-Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt und anschließend in einem Atomizer zerstäubt wird. Die Betriebsparameter sind in Kapitel 4.2 zu finden und wurden nicht verändert. Zusätzlich zur Sprühsynthese wurde nun ein zweiter Rohrofen in den Versuchsaufbau eingefügt, welcher ein Keramik Schiffchen mit dem PAK enthält und dieses entsprechend bei der Temperatur  $T_1$  sublimiert. Der Aufbau ist in Abbildung 31 dargestellt. Der zweite Rohrofen wird später zur Desorption genutzt und verbleibt bei den hier durchgeführten Versuchsreihen bei Raumtemperatur.

Tabelle 2: Übersicht über Stoffeigenschaften ausgewählter PAKs

Material	$T_{\text{Schmelz}}$ in $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{Sied}}$ in $^{\circ}\text{C}$	$WF_{\text{Lit}}$ in $\text{eV}^1$	$WF_{\text{Exp}}$ in $\text{eV}^2$
Naphthalin	80	218	6,4	6,2
Pyren	156	404	5,8	6,0
Perylen	273 ... 278	350 ... 400	5,2	5,6
Methylcinnamat <sup>3</sup>	33 ... 38	260 ... 262	?	?

<sup>1</sup> Nach Sato et al. (1981) als Ionisationspotential, ähnlich auch Hager and Wallace (1988)

<sup>2</sup> Erreichte Austrittsarbeit mit begrenzter Schichtdicke auf  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikeln

<sup>3</sup> Zimtsäuremethylester, kein PAK

Als typischer Vertreter der PAKs kann für die Photoemission Pyren (Benzo[def]phenanthren) aufgrund seiner geringen Austrittsarbeit (Tabelle 2) eingesetzt werden. Die Erhöhung der Sublimierungstemperatur zeigt ein Einsetzen der Photoemission ab einem bestimmten Punkt und ein stetiges Abnehmen der Austrittsarbeit, der nun mit Pyren bedampften  $\text{SiO}_2$ -Agglomerate, wie in Diagramm 41 für verschiedene Temperaturen gezeigt ist.

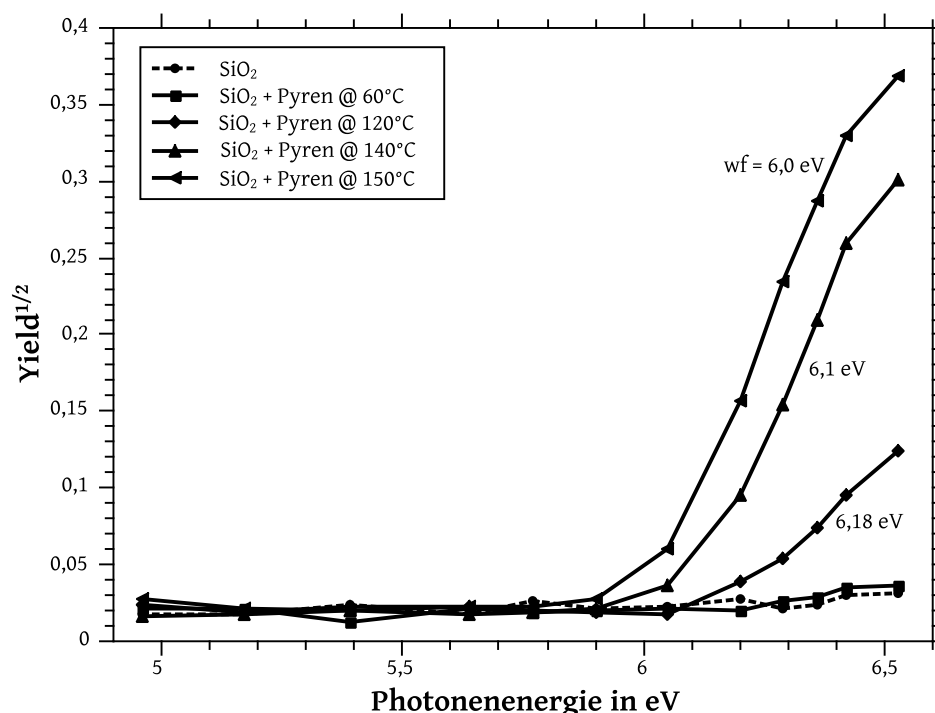


Diagramm 41: Erhöhung der Photoemissionsrate für  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikel bei verschiedenen Pyren-Sublimierungstemperaturen.

Es wird für eine Sublimierungstemperatur von  $150^\circ\text{C}$  eine Austrittsarbeit von etwa  $6\text{ eV}$  erreicht. Laut Smith et al. (1980) entspricht dies einem Dampfdruck des Pyrens von etwa  $0,0661\text{ kPa}$ . Dies entspräche einem Anteil von etwa  $0,065\text{ Vol\%}$  bzw.  $\text{Mol\%}$ . Wird die Temperatur des ersten Ofens langsam erhöht, lässt sich bei konstanter Wellenlänge beobachten, ab welcher Temperatur eine Erhöhung der Photoemission und somit eine Bedeckung der Oberfläche stattfindet, wie in Diagramm 42 gezeigt. Wird hingegen versucht, das aufgedampfte Pyren durch die Verwendung eines Thermodenuders (Kapitel 3.9) wieder zu entfernen, so zeigt sich, dass eine Nachbehandlung mit einer Temperatur von bis zu  $350^\circ\text{C}$  keinen Einfluss auf die Photoemission besitzt (Diagramm 43) und daher davon ausgegangen werden kann, dass die Energie, die zum Abdampfen des Materials benötigt wird, höher ist, als jene, die zum Sublimieren des Reinstoffes aufgewendet wurde. Dies spricht für eine unterschiedliche Substrat-Material-Wechselwirkung oder ggf. eine Physio- oder Chemisorption des Pyrenes an die Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Trägers.

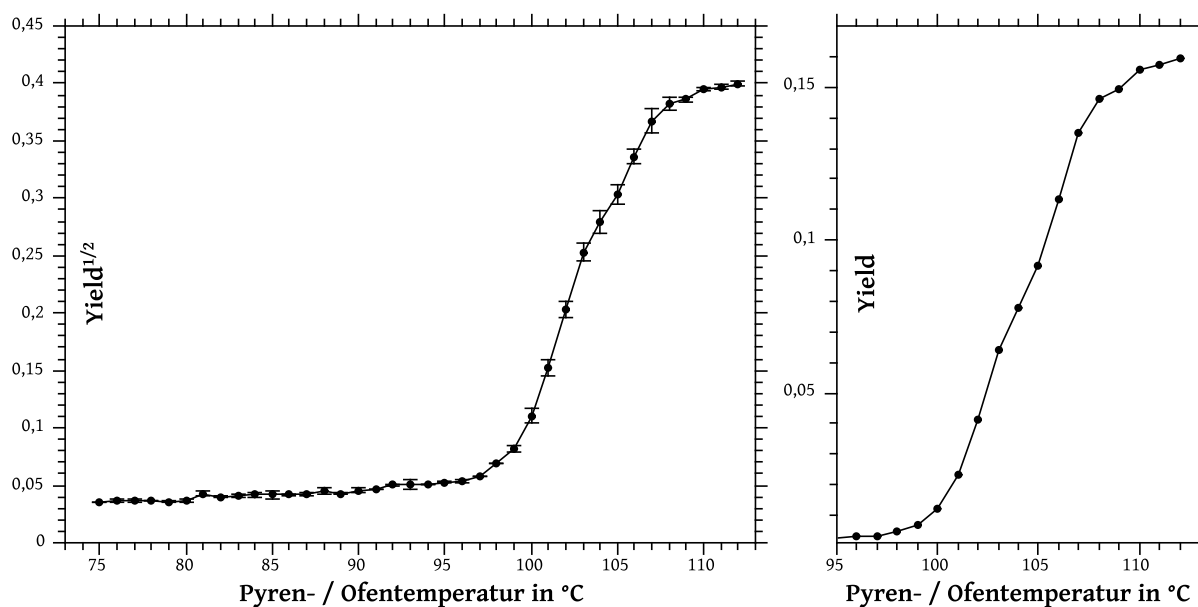


Diagramm 42: Photoausbeute für 112 nm große  $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikel in Abhängigkeit der Pyrene-Sublimierungstemperatur bei 190 nm, rechts Auszug in linearer Darstellung der relativen Aufladungswahrscheinlichkeit.

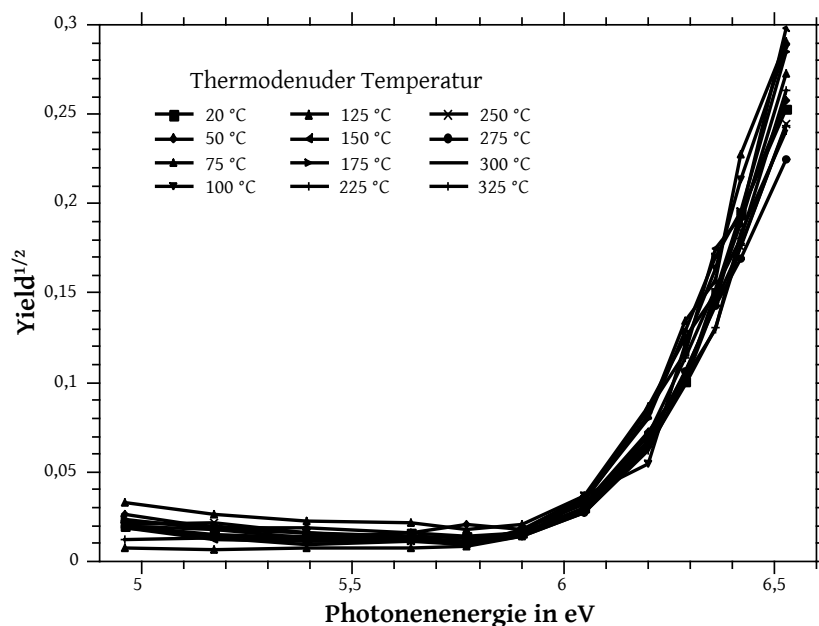


Diagramm 43: Photoemissionssignal für  $\text{SiO}_2$ -Partikel bei einer konstanten Pyrene-Sublimierungstemperatur von 140 °C und verschiedenen Thermodesorptionstemperaturen. Es ist erkennbar, dass selbst die höchste Thermodesorptionstemperatur nicht zu einer Senkung der Photoemission führt.

Wie in Diagramm 66 im Anhang auf Seite 180 zu erkennen, gibt es auch beim Perylen einen Bereich, in dem keine erkennbare Änderung des Photoemissionsverhaltens der  $\text{SiO}_2$ -Agglomerate auftritt, erst mit zunehmender Temperatur setzt die Photoemission

ein. Interessant wird dies, wenn die Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Rohrofentemperatur betrachtet wird, wie in Diagramm 44 dargestellt ist. Der Zusammenhang zwischen Verdampfungstemperatur und der Menge des Perylens in der Gasphase ist leider mangels thermodynamischer Daten in diesem Temperaturbereich nicht direkt berechenbar, sodass eine Abschätzung der Schichtdicke nicht möglich ist.

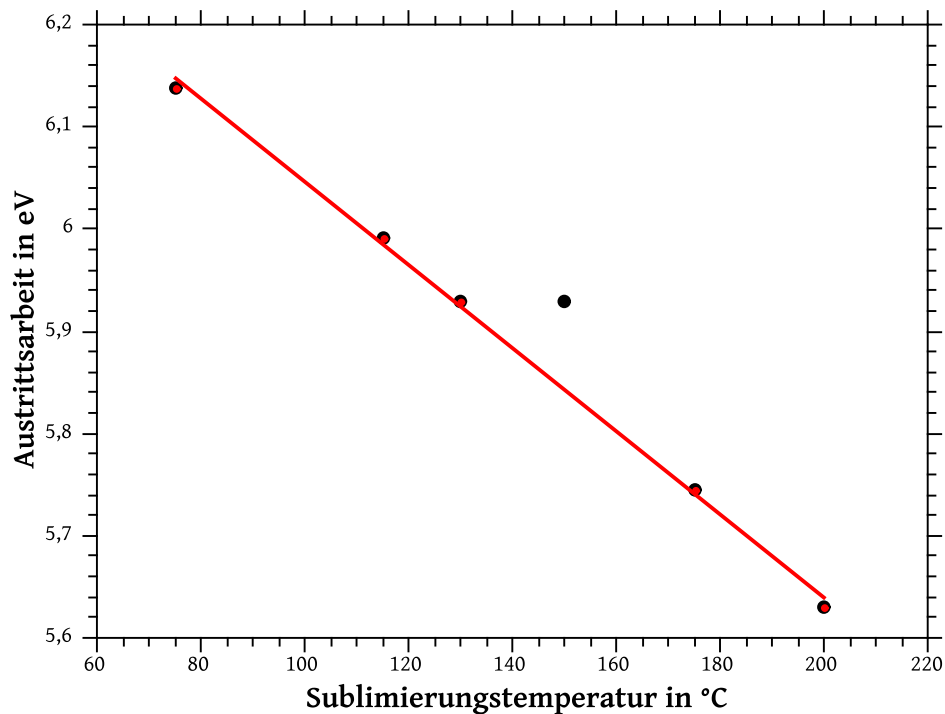


Diagramm 44: Senkung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Sublimierungstemperatur des Perylens und somit dem relativen Bedeckungsgrad der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche mit Perylen. Die rote Linie zeigt einen angedachten linearen Verlauf.

Wird die Austrittsarbeit (Diagramm 44) bestimmt, ergibt sich ein linearer Verlauf der Austrittsarbeit von der Verdampfungstemperatur des Perylens. Zudem liegt ebenfalls ein linearer Verlauf der Aufladungswahrscheinlichkeit  $\sqrt{Y}$  in Abhängigkeit des Äquivalentdurchmessers vor, wie in Diagramm 45 zu erkennen. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit dem von Burtscher und Schmidt-Ott (1986) beobachteten Zusammenhang für die photoelektrische Aktivität  $\epsilon = S Y_i$  mit  $S$  als Partikelfläche. Woraus eine lineare Abhängigkeit von  $\sqrt{Y}$  zum Partikeldurchmesser bzw. dem Äquivalentdurchmesser als Projektionsfläche folgt.

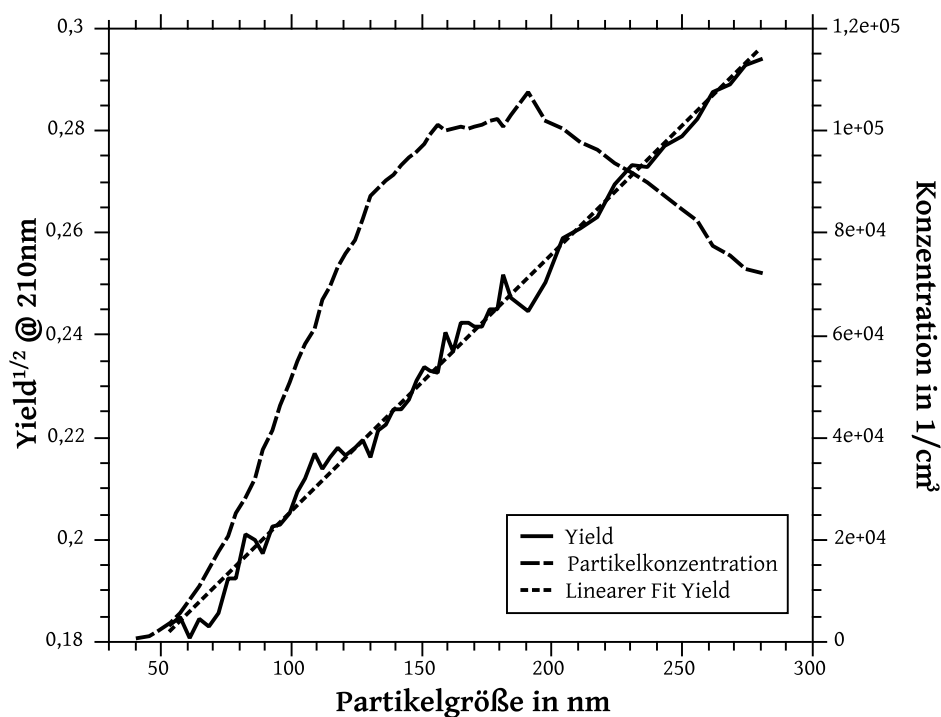


Diagramm 45: Partikelgrößenabhängige Partikelkonzentration- und Photoemissionsrate für mit Perylen bedeckte  $\text{SiO}_2$ -Agglomerate zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Wurzel der Aufladungswahrscheinlichkeit.

## 6.2 Thermisch induzierte Zersetzung der PAKs

Im vorherigen Kapitel wurden PAKs an gasgetragenen Partikeln kondensiert und es zeigte sich, dass die adsorbierten PAKs durch Verwendung des in Kapitel 3.9 beschriebenen Thermodenuders nicht wieder entfernt werden können. Das Gerät besitzt einen Temperaturbereich bis  $350^\circ\text{C}$ , welcher zwar den üblichen Thermodenudern entsprach, jedoch nicht ausreichte, die Photoemission von mit Pyren bedampften  $\text{SiO}_2$ -Partikeln zu verringern, worauf auf ein gänztliches Entfernen des Pyrens hätte geschlossen werden können. Daher wurde statt des Thermodenuders ein Rohrofen eingesetzt, an welchem unmittelbar die Aktivkohle-Schüttung angekoppelt ist. Durch die Verwendung des Rohrofens können deutlich höhere Temperaturen erreicht werden, wie in Diagramm 46 dargestellt ist.

Für die Versuche wird zunächst eine kolloidale  $\text{SiO}_2$ -Suspension versprüht, um nicht photoaktive Trägerpartikel zu generieren, wie in Abbildung 31 dargestellt ist. Im Anschluss wird Pyren mit einer konstanten Sublimierungstemperatur von  $130^\circ\text{C}$  auf die Partikel aufgedampft, und sie gelangen in den zweiten Rohrofen, in welchem das Pyren wieder abgedampft werden sollte und an welchen der Aktivkohle-Absorber anschließt. Entgegen der

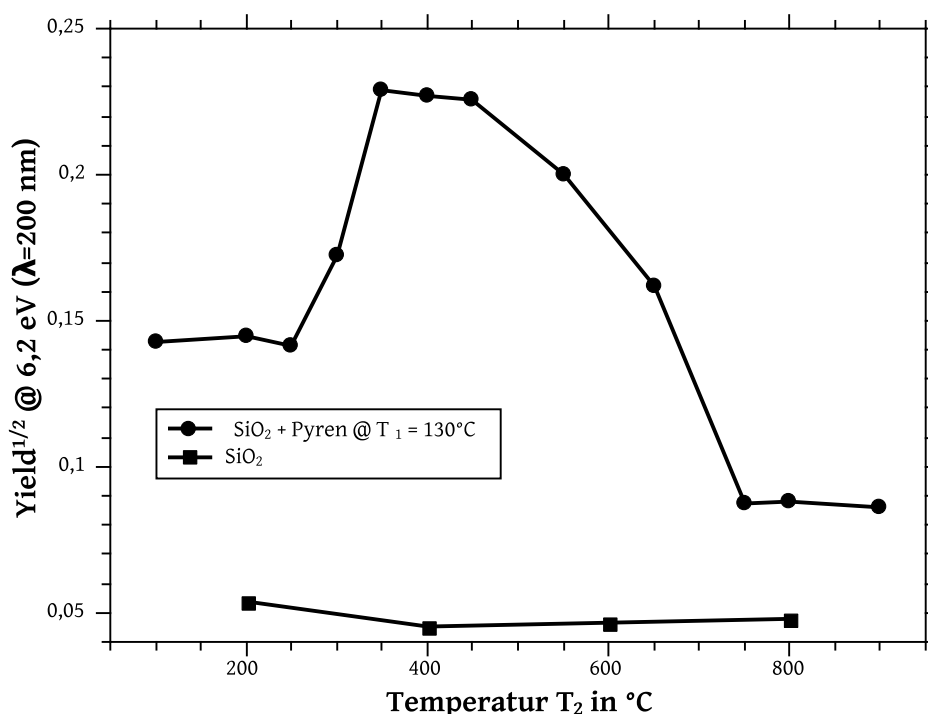


Diagramm 46: Die relative Veränderung der Photoemissionsrate durch thermisch induzierte Aktivierung und Umwandlung bei verschiedenen Reaktortemperaturen zeigt eine eindeutige Beeinflussung der Photoeigenschaften durch die thermische Nachbehandlung der Partikel.

Erwartung kam es bei höheren Rohrofentemperaturen nicht zu einer Abnahme der Photoaktivität. Diese blieb zunächst konstant und stieg zwischen 280 °C etwa 350 °C sogar noch an, bis sie um 400 °C ein Plateau erreicht und anschließend langsam wieder abfiel, jedoch stets deutlich über dem Vergleichswert für reines  $\text{SiO}_2$  blieb (quadratische Messpunkte). Der Anstieg der Photoemission kann auf Oberflächenwechselwirkungen des Pyrens zurückgeführt werden. Bei einer Temperatur von etwa 350 °C bilden sich auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  Trägern Mono- und Dihydroxypyrene, was als *Oberflächenaktivierung* bezeichnet wird (Reyes et al., 2000).

Der spätere Abfall der Photoaktivität könnte durch eine Umwandlung des Pyrens zu Carbiden hervorgerufen werden. Dies würde auch erklären, warum die Photoemission bei hohen Temperaturen erneut ein Plateau erreicht, welches nach wie vor deutlich über der Photoemission von sauberem  $\text{SiO}_2$  liegt (Hugosson et al., 2004). Der Nachweis gestaltet sich allerdings schwierig. Die durchgeführten Experimente lieferten nur eine sehr geringe Materialmenge, dazu war die Menge an verdampften Pyren nicht messbar, da die Gewichtsunterschiede des Keramikschiffchens geringer waren, als die Menge an Feuchtigkeit die das Keramikschiffchen während des Wägevorgangs aufnahm. Damit entfällt auch eine

TGA Analyse des Materials, da der zu erwartende Massenunterschied zu gering sein wird um von der TGA Waage aufgelöst werden zu können. Mittels FTIR (20 mg Pulver in 200 mg KBr-Tablette) ließ sich kein Signal messen. Mittels EDX war ebenfalls keine Bestimmung außerhalb des Zählrate des Rauschens möglich. Eine mögliche Analysemethode würde eventuell die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) darstellen. Dieses Problem zeigt aber erneut die Problematik, kleinste Oberflächenänderungen mit einfachen Methoden zu erfassen. Die Ergebnisse der SN-APES Messung könnten z. B. für die gezielte Herstellung von Partikeln mit aktivierter Oberfläche genutzt werden. Hierbei kann das System einfach zur On-line Prozessüberwachung eingesetzt werden um sicherzustellen, dass der richtige Betriebszustand des Reaktors (z. B. in Form von PAK-Konzentration und Verweilzeit) angefahren wird.

### 6.3 Benetzbarkeit von Aerosolpartikeln

In Kapitel 6.1 konnte gezeigt werden, dass Adsorbate - auch in winzigen Mengen - auf der Oberfläche von Partikeln die Photoemissionseigenschaften erheblich verändern können. Bisher taten sie das, indem sie die Aufladungswahrscheinlichkeit von Partikeln erhöhten. So wurde als Trägermaterial nicht photoaktives Material verwendet, welches durch Aufkondensation von Adsorbaten wie Pyren, welche als Feststoff vorlagen, eine deutliche Steigerung der Photoaktivität zeigte. Zudem konnte gezeigt werden, dass diese so hervorgerufene Photoemission ein wie zu erwarten rein oberflächenabhängiger Prozess war (Diagramm 45, Weiteres folgt in Kapitel 7.3).

Nun soll durch eine gezielte Aufkondensation von vormals flüssigem Material auf einem photoaktiven Partikel dessen Photoaktivität bzw. Austrittsarbeit verringert werden. Dabei wird das Ziel verfolgt, möglichst veränderbar dicke Schichten einer Flüssigkeit aufzukondensieren. Es wird Wasser und Ethanol verwendet als polare und unpolare Flüssigkeit. Hieraus folgt die Notwendigkeit eines geeigneten Sättigers, welcher den Aerosolstrom mit Wasser- oder Ethanoldampf sättigt und abkühlt, sodass die Flüssigkeit auf den Partikeln kondensiert und auch an ihnen verbleibt. Dies bedeutet für den Aerosolstrom, dass er zusammen mit der Flüssigkeit kontrolliert aufgeheizt und abgekühlt werden muss, wobei sämtliche Temperaturen bekannt sein müssen, damit es nicht z. B. zu unkontrolliertem erneuten Verdampfen nach der eigentlichen Abkühlung kommt und somit zu einem Verlust an Kondensat auf den Partikeln.



### 6.3.1 Modifikation des Messsystems

Um eine gleichbleibende aber veränderbare Temperatur während des gesamten Bestrahlungsvorganges zu gewährleisten, muss die gesamte Bestrahlungskammer einschließlich aller Aerosolzuleitungen einheitlich temperiert werden. Hierfür werden im Wesentlichen zwei massive Heizbacken verwendet, welche mittels 100 W-Heizpatronen beheizt werden und jeweils über zwei Temperatursensoren (Dallas DS12B20, maximaler Fehler  $< \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) überwacht und mittels PID-Regler (Arduino Nano) geregelt werden. Diese werden dann mittels Wärmeleitpads thermisch leitfähig mit dem Glasrohr verbunden und mit dem restlichen Aufbau verschraubt, sodass sie ihre Wärme an die gesamte Bestrahlungskammer abgeben können. Die Konstruktion ist in Abbildung 32 gezeigt, die Heizbacken sind farblich hervorgehoben.

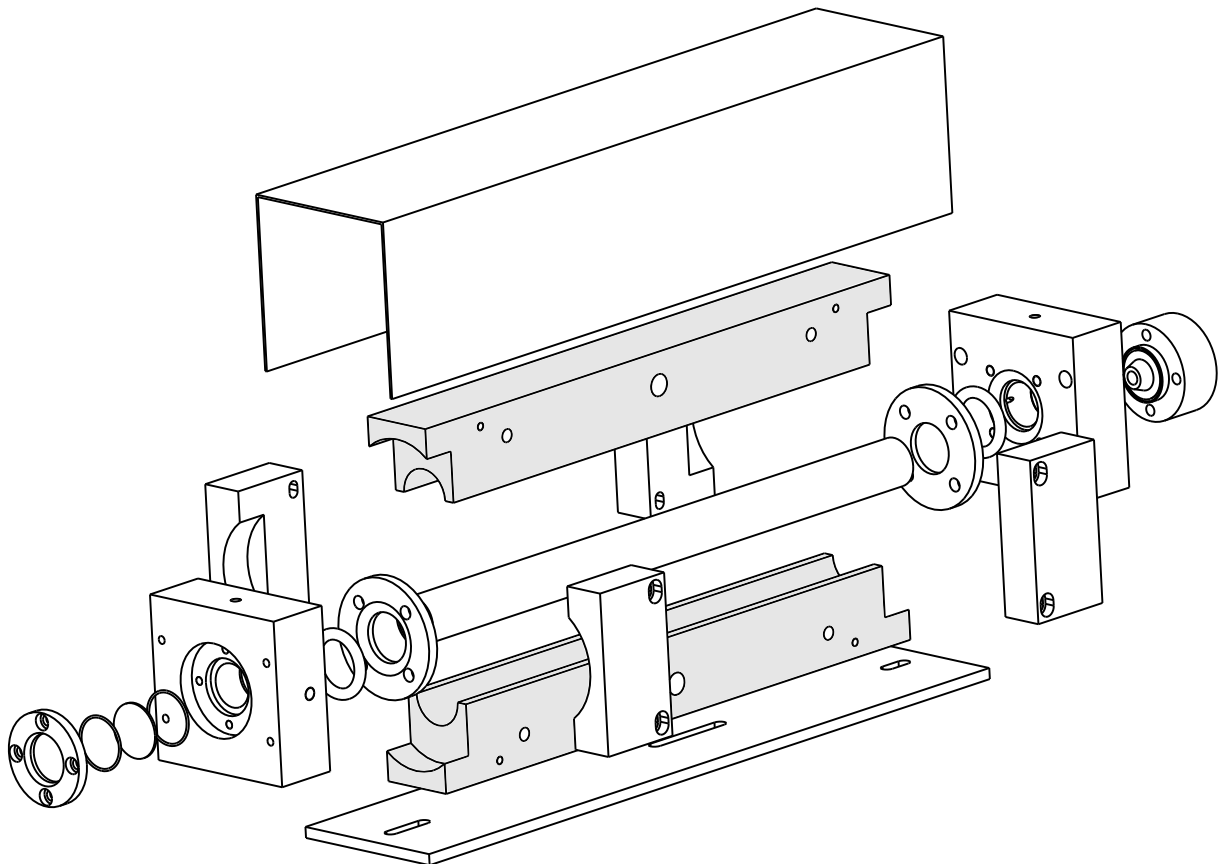


Abbildung 32: Explosionszeichnung der modifizierten Baugruppe für eine Beheizung der Bestrahlungskammer.

Der Vorteil dieser Konstruktion ist die hohe thermische Masse der Heizbacken und der gesamten Konstruktion. Hierdurch besitzt der Aufbau eine gewisse thermische Trägheit, sodass kleine Schwankungen in der Heizregelung problemlos ausgeglichen werden können. Sofern die Soll-Temperatur hinreichend langsam angefahren wird, kommt es zu einer nahe-

zu isothermalen Wärmeverteilung in der gesamten Bestrahlungskammer, da der Wärmetransport im Aluminium, aus dem sämtliche Teile gefertigt sind, als sehr schnell angenommen werden kann. Zur besseren Prozesskontrolle sind sowohl Soll- als auch Ist-Werte computerprogrammierbar und werden während der Versuchsdurchführung mit ca. 1 Hz mit dem Computer ausgetauscht und mitgespeichert.

Die Sättigerkammer ist ähnlich konstruiert, auch hier wird ein massiver Aluminiumblock mittels Heizpatrone und Thermofühlern möglichst konstant bei einer einstellbaren Temperatur gehalten. Die hierfür verwendete Mess- und Regelungstechnik ist ähnlich wie bei den Heizbacken, der Aufbau ist schematisch in Abbildung 33 dargestellt. Zur Sicherstellung einer exakten Temperaturregelung werden insgesamt drei Temperaturfühler verwendet. Versuche zeigten eine interne Schwankung des Sollwertes um 0,06 K. Es darf also von einer sehr gleichmäßigen Temperaturregelung der Sättigerkammer ausgegangen werden.

Das Aerosol wird in (1) zugegeben und im beheizten Bereich (2) mit dem Flüssigkeitsdampf gesättigt. Hierbei ist die Kammer (2) mit einer labyrinthartigen Füllung aus Filzwänden ausgestattet, sodass die Verweilzeit des Aerosols möglichst hoch ist und davon ausgegangen werden kann, dass die Sättigung des Aerosolstromes zur eingestellten Temperatur 100 % beträgt. Das Aerosol verlässt dann die Sättigungskammer (3) und gelangt in den Abkühlbereich (4), der mittels Kunststoffisolierung thermisch von der Sättigungskammer entkoppelt ist und dessen Temperatur erfasst wird. Dieser kann durch Kühlschlangen z. B. mittels Wasser gekühlt werden (6). In diesem Bereich kühlt das Aerosol auf Umgebungstemperatur ab und die vormals gasförmige Flüssigkeit kondensiert zum Teil an den Partikeln und an den Wänden. An den Wänden kondensierte Flüssigkeit fließt kontrolliert ab und kann abgeführt werden (7). Zudem kann der gesättigte Aerosolstrom im Abkühlbereich mit kalter Luft turbulent vermischt werden, um eine effizientere Abkühlung zu gewährleisten (8). Das Aerosol verlässt die Sättigerkammer an Position (5) und kann danach direkt in die Bestrahlungskammer geleitet werden.

Mit diesem Aufbau kann eine genaue Beeinflussung der jeweiligen Betriebstemperaturen erreicht und sichergestellt werden, dass die Partikel in einem kontrollierbaren Zustand die Bestrahlungskammer erreichen. Diese kann nun beheizt werden, mit dem Ziel, das auf den Partikeln kondensierte Material wieder zu entfernen. Durch die Beheizung sollte zudem ein Auskondensieren in der Bestrahlungskammer vermieden werden. Im Anschluss an die Bestrahlungskammer werden die Partikel mit einem Adsorber wieder getrocknet (Aktivkohle bei Ethanol, Silicagel Schüttung bei Wasser), um eine Wechselwirkung des Adsorbates, welches ggf. gasförmig vorliegt, mit dem Butanol des CPCs zu verhindern. Daher werden die Partikel bzw. der Aerosolstrom nach der Photoemission sicherheitshal-

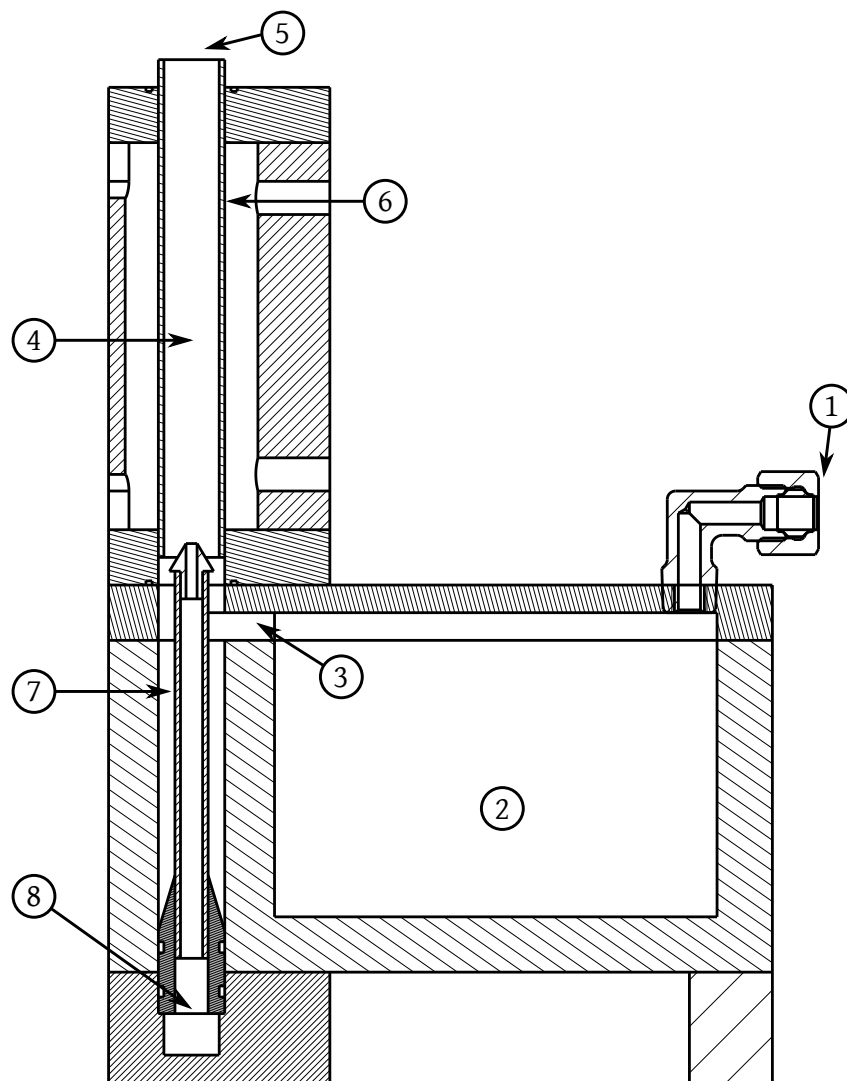


Abbildung 33: Schnittzeichnung der Sättigerkammer.

ber möglichst frei von Fremdstoffen dem CPC zugeführt. Ein schematischer Aufbau der Anlage ist in Abbildung 34 gegeben.

Die Partikel werden nach der Klassierung mit Flüssigkeit benetzt. Dieser Umstand liegt in der Bauweise des DMA begründet: Die Luft des partikelfreien Hüllstroms wird über eine Umlaufpumpe bereitgestellt. D. h. diese Pumpe saugt über einen ersten Absolutfilter die überschüssige und partikelbehaftete Luft des DMA ein und gibt diese dann über einen zweiten Absolutfilter wieder als partikelfreien Hüllstrom dem DMA zu. Dieser geschlossene Kreislauf bietet den Vorteil, dass der DMA einfach z. B. unter Stickstoffatmosphäre betrieben werden kann, da nach einer gewissen Betriebszeit dieser Hüllstrom dieselbe Gaszusammensetzung besitzt wie das Trägergas der Partikel. Für die Benetzungsversuche musste dieses Trägergas nun jedoch kontrolliert mit verdampfter Flüssigkeit gesättigt werden.

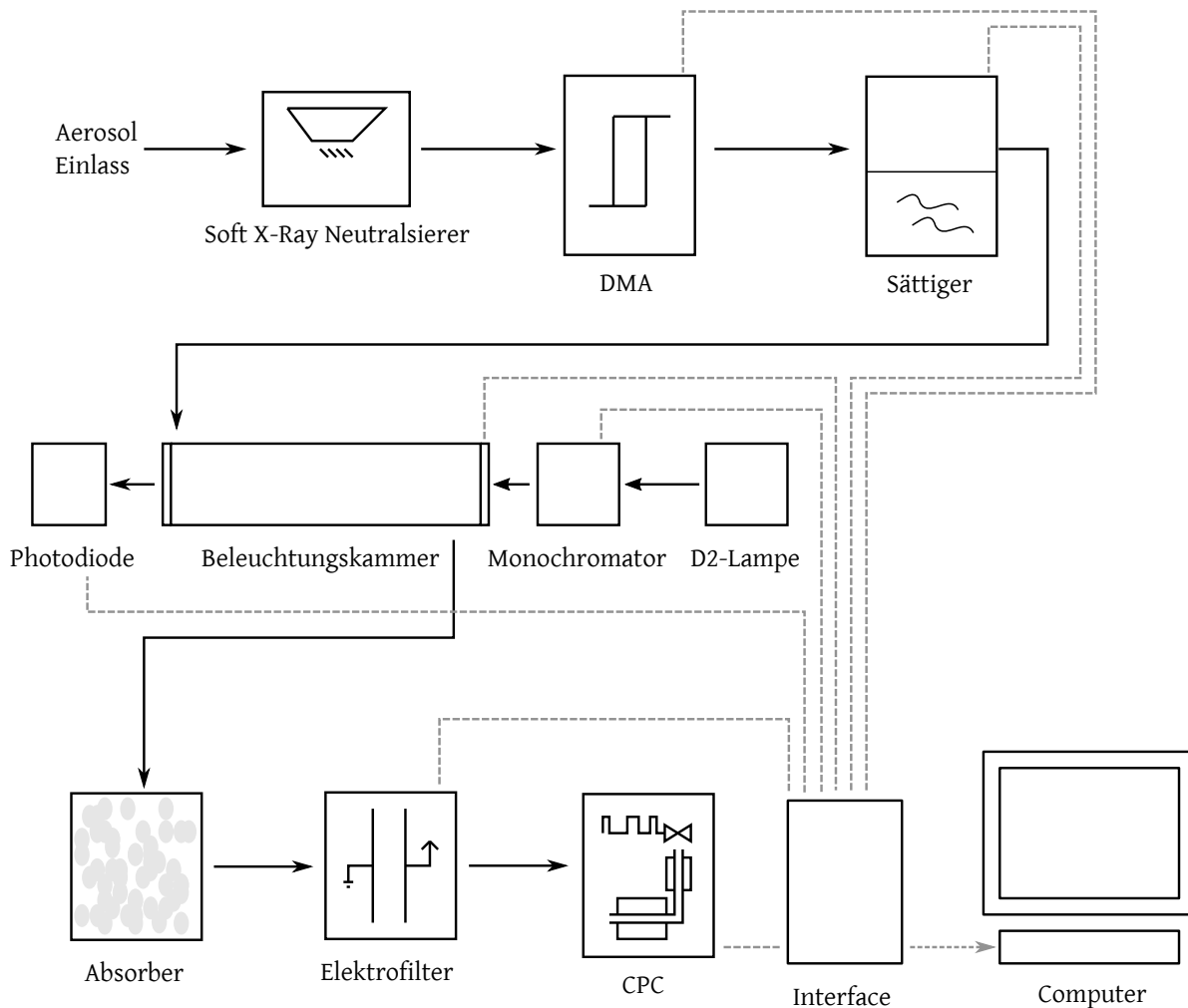


Abbildung 34: Schematische Darstellung des modifizierten Versuchsaufbaus zur Sättigung bzw. Benetzung der gasgetragenen Partikel mit kombinierter In-situ Messung.

Dies würde für den Betrieb des DMA einige Probleme mit sich bringen: Zunächst ist durch Komprimierung und anschließender Entspannung des Luftstromes in der Umwälzpumpe mit Kondensation zu rechnen, wodurch diese ggf. beschädigt wird, dazu würde auskondensierendes Material die Absolutfilter zusetzen und den Druckverlust erheblich erhöhen. Aus diesem Grund wurde entschieden, die Sättigung nach der Klassierung durchzuführen.

Dies führt nun dazu, dass die Partikel mit zunehmender Adsorbatmenge im Durchmesser anwachsen und sich hierdurch auch ihre Einfangfläche für Photonen erhöht. Dies steigert die Wahrscheinlichkeit, dass die Partikel aufgeladen werden, besitzt jedoch keinen Einfluss auf die Austrittsarbeit, da mit Partikeln in einem Partikelgrößenbereich gearbeitet wird, in dem dieser Einfluss sehr gering ist (vgl. Kapitel 2.2 und 5.1.2). Dieser Effekt ist vermutlich für sehr stark gesättigte Partikel in Diagramm 69 im Anhang auf Seite 183 zu erkennen,

da sich die Steigung der Aufladeeffizienzkurve der mit Wasser benetzten Partikel von der der trockenen Partikel erkennbar unterscheidet.

### 6.3.2 Benetzung mit Wasser

Für die Kondensationsversuche mit Wasser wird der Sättiger (Abb. 33 bzw. 34) mit VE-Wasser gefüllt und bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben. Die jeweilige Betriebstemperatur ist in Diag. 68 für Wasser gezeigt. Die Daten werden im Rahmen des ersten Versuches mit den maximalen Schwankungsdaten der wasserfreien Partikelquelle verglichen. Als Partikelmateriale wird Nickel-Nitrat in einem Rohrofen bei 1000 °C thermisch zersetzt, woraus kugelförmige Nickel-Oxid Partikel resultieren.

Wie in Diag. 68 (Anhang, Seite 183) zu erkennen, wirkt sich die Zugabe von Wasser direkt auf die Austrittsarbeit aus. Interessant ist auch, dass sich die Austrittsarbeit entgegen der Erwartung nicht erhöht oder die Photoemission der Partikel in Gänze zum Erliegen kommt, sondern sich die Austrittsarbeit verringert. Vorherige Versuche mittels FCE (Faraday Cup Electrometer) zeigten dieses Verhalten: Sobald ein Partikelstrom eine gewisse Menge an Wasser enthielt, konnte mittels Lichtquelle-FCE-Aufbau keine Aufladung der Partikel mehr gemessen werden. Obwohl die Partikel mit Wasser benetzt sind (wovon bei den höheren Temperaturen ausgegangen werden kann), erhöht sich die Austrittsarbeit in den hier durchgeführten Messungen nicht.

Grundsätzlich scheint die Zugabe von Wasser bzw. Wasser auf der Oberfläche von Metallen die Austrittsarbeit zu senken (Diagramm 69, Seite 183). Selbiger Effekt wurde auch von Langenbach et al. (1984) beobachtet, allerdings für ebene Platinflächen und nicht für gasgetragene Partikel. Bei Raumtemperaturen konnte dort eine Veränderung der Austrittsarbeit von etwa  $-0,2\text{ eV}$  beobachtet werden. Dieser Wert ist durchaus vergleichbar mit den hier erhaltenen Werten für eine vollständige Bedeckung der Oberfläche, wie in Diagramm 47 gezeigt. Hierbei beschreibt der Messpunkt für eine Kammertemperatur von 20 °C eine vollständig gesättigte Gasatmosphäre, sodass von einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche ausgegangen werden kann. Ein geringes Absenken der Kammertemperatur führte direkt zu einer Kondensation von Wasser, jedoch zu keiner weiteren Änderung der Austrittsarbeit. Interessanterweise stimmt die Änderung von etwa  $-0,2\text{ eV}$  auch mit den Beobachtungen von Batzill and Diebold (2006) für die Adsorption von Wasser auf  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen überein für flüssiges Wasser. Sinkt die Temperatur, sodass sich festes Eis bildet, ist die Änderung der Austrittsarbeit lt. Batzill noch ein wenig größer. Dies zeigt erneut die große Sensitivität der Photoemission bezüglich einer Änderung des Oberflächenzustandes bzw. der Moleküloberflächenwechselwirkung.

Es wird vermutet, dass die Adsorption von Wasser an die Metalloberfläche durch eine Bindung des Sauerstoffs erfolgt und somit der Wasserstoff die Grenzschicht bildet. Dieser sorgt laut Langenbach et al. (1984) für eine entsprechend geringere Austrittsarbeit. Batzill and Diebold (2006) beobachtet zudem ein Ansteigen der Leitfähigkeit des Materials unter Wasseratmosphäre.

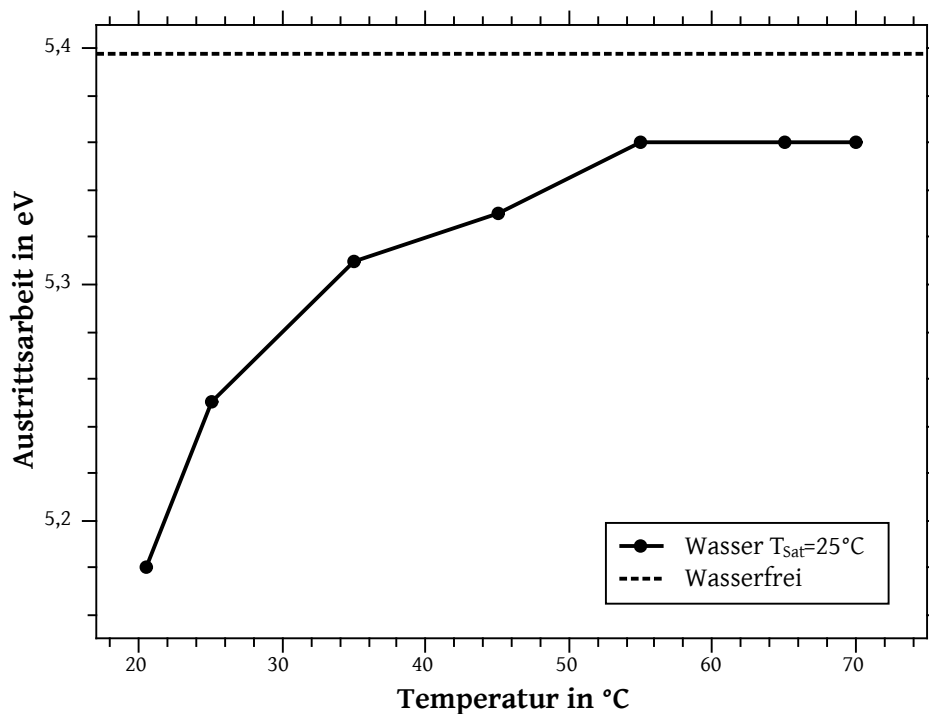


Diagramm 47: Variation der Kammertemperatur der Bestrahlungskammer (Desorptions-temperatur) für bei 20 °C mit Wasserdampf gesättigte Nickeloxid-Partikel mit einem Äquivalentdurchmesser von 100 nm.

### 6.3.3 Benetzung mit Ethanol

Um den Einfluss von Ethanol und damit einem unpolaren Lösungsmittel auf die Austrittsarbeit zu untersuchen, wurde der Sättiger mit Ethanol mit einer konstanten Temperatur von  $T_{\text{Sat}} = 21^\circ\text{C}$  betrieben. Unter der Annahme vollständiger Sättigung (rel. Feuchte  $\phi = 100\%$ ) resultiert ein Partialdruck von  $P_{\text{EtOH}} = 0,063$  bar. Dies entspricht je nach Umgebungsdruck etwa 6 Vol% Ethanol in der Gasphase.

Zunächst wurde der allgemeine Einfluss von Ethanol untersucht. Hierfür wurde die Sättigertemperatur erhöht, sodass sich in der Bestrahlungskammer Kondensat bildete. Dies war zwar ungünstig - stellte aber sicher, dass sich in der Sättigerkammer eine relative Feuchte von 100% einstellte und die Kondensation an den Wänden zeigte auch, dass es zu

Kondensation an den Partikeln gekommen sein muss. Für diesen Betriebspunkt kann also von mehr als nur einer Monolage Ethanol auf den Partikeln ausgegangen werden. Die Ergebnisse sind in Diagramm 48 dargestellt und zeigen eine Verringerung der Austrittsarbeit in der Ethanol-Atmosphäre von etwa 0,2 eV.

Metalloxide werden häufig in Form dünner Schichten aus Partikeln als Gassensoren verwendet, wobei neben der reinen Leitfähigkeit auch häufig mittels Kelvin-Sonde die Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung bestimmt wird (Barsan and Weimar, 2003). In der Literatur werden Änderungen der Halbleitereigenschaften der Metalloxide für die Änderung der Austrittsarbeit bzw. Leitfähigkeit infolge der Ethanoldampfumgebung genannt (Gurlo et al., 2004). Inwiefern bei der Aerosol-Photoemission der gasgetragenen Partikel eine Kombination des Inneren- und Äußeren Photoeffektes auftritt, kann nur spekuliert werden, zeigt jedoch auch die zahlreichen Anwendungsfelder des Verfahrens, da das Material der Gassensoren häufig auch in einem Gasphasenprozess synthetisiert wird.

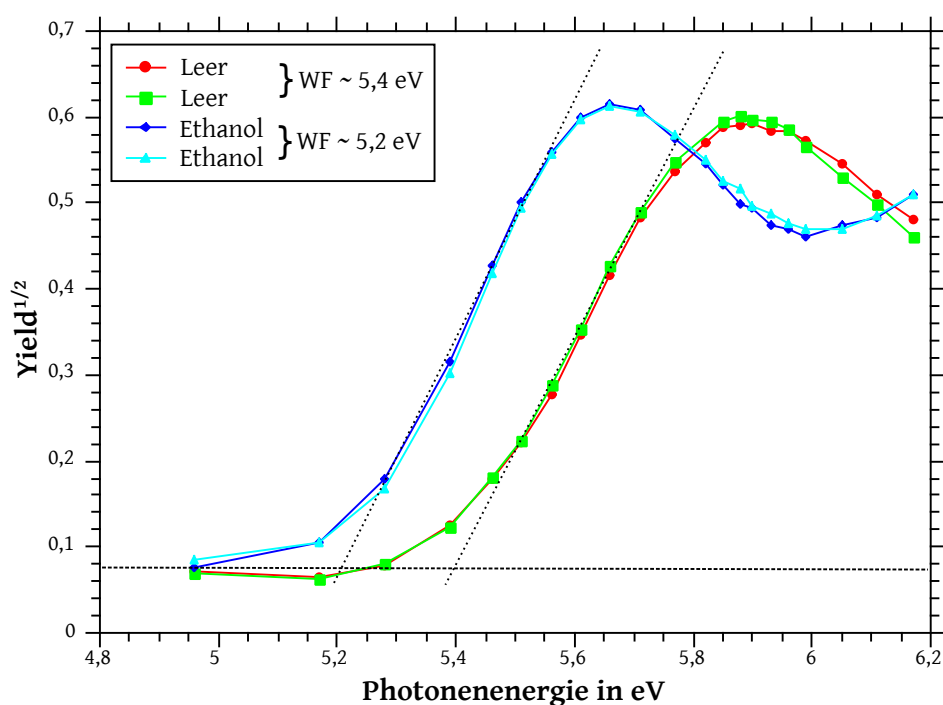


Diagramm 48: Verschiebung der Austrittsarbeit für in gesättigtem Ethanoldampf getragene Nickel-Oxid Partikel gegenüber Partikeln in reiner Luft (Sättigerkammer leer). Doppelte Messung zum Zweck der Wiederholbarkeit.

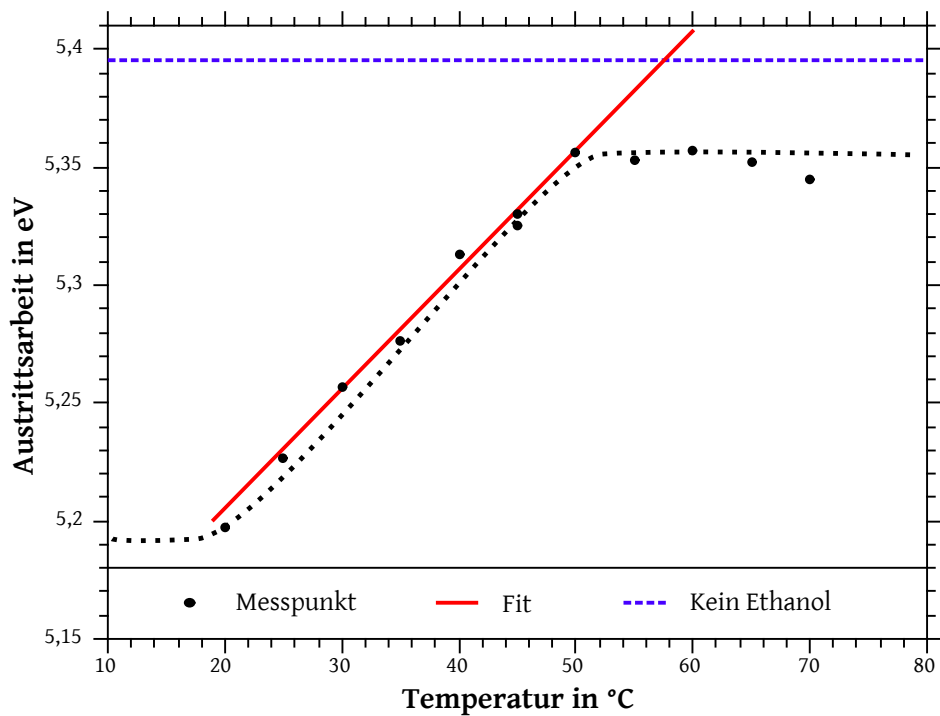


Diagramm 49: Austrittsarbeit für Nickel-Oxid-Partikel bei 1000 °C im Rohrofen kalziniert, in einer bei 20 °C gesättigten Ethanoldampfumgebung in Abhängigkeit der Temperatur der Bestrahlungskammer.

### 6.3.4 Zusammenfassung

Ursprünglich sollten mittels des Thermodenuders PAKs entfernt werden, welche vorher auf nicht photoaktive Partikel aufgebracht wurden. Es zeigte sich jedoch, dass dies nicht ohne Weiteres möglich ist. Der Arbeits- bzw. Temperaturbereich des Thermodenuders erwies sich als zu gering, sodass auf einen Rohrofen ausgewichen werden musste. Dennoch ließen sich die PAKs nicht entfernen, stattdessen führten die nun deutlich höheren Temperaturen vermutlich zu chemischen Reaktionen auf der Oberfläche der Partikel, welche die Photoemission veränderten. Dies zeigte analog zu Burtscher and Schmidt-Ott (1986), dass für die Photoemission bereits deutlich weniger als eine vollständige Monolage an Material notwendig ist und darüber hinaus, dass diese erste Schicht deutlich stärkere Bindungen zu dem Trägermaterial besitzt, als dies bei einer reinen Physisorption der Fall wäre. Um sowohl möglichen chemischen Reaktionen als auch hohen Adsorptionsenergien aus dem Weg zu gehen, wurde auf die Verwendung von Flüssigkeiten anstelle von PAKs gewechselt. Hierfür musste der Aufbau abgeändert werden, gleichzeitig wurde aber auch die Photoemission in-situ ermöglicht, um direkte Temperatureinflüsse zu untersuchen. Hierbei zeigte sich aber ebenfalls ein ähnlicher Effekt: Zwar stand der Bedeckungsgrad und damit die Photoemission bzw. hier gezeigt an der Austrittsarbeit in einem guten



Verhältnis zueinander, aber auch bei dieser Versuchsreihe war es nicht möglich durch thermische Einflüsse den Oberflächenzustand einer von Adsorbaten freien Oberfläche zu erreichen. Ähnliche Effekte wurden auch von Shaikhutdinov et al. (1999) an Eisenoxid beobachtet: Sowohl ein Erreichen eines festen Wertes für die Austrittsarbeit, sobald die Oberfläche hinreichend benetzt war, eine Abhängigkeit mit der Oberflächenbelegung ab einem bestimmten Punkt sowie ein Erreichen eines ebenfalls nicht weiter veränderbaren Wertes für die Austrittsarbeit, der ebenfalls auf chemisorbiertes Material zurückgeführt wurde.

Die temperaturlöste Beobachtung von verschiedenen Oberflächenreaktionen zeigt die gute Einsetzbarkeit der Aerosol-Photoemission zur Prozessbegleitung und ggf. zur weiteren Untersuchung der hier entdeckten Phänomene. Es zeigte sich die Wichtigkeit einer In-situ Methodik, insbesondere vor dem Hintergrund des Einflusses der Gasatmosphäre: Die Änderung der Kammertemperatur besaß bei gleichbleibender Gasatmosphäre einen großen Einfluss auf die Austrittsarbeit, wie in Diagramm 49 gezeigt. Sollen solche Phänomene untersucht werden, ist es wichtig, weder Gaszusammensetzung noch Temperatur während der Analyse zu ändern. Klassische elektronenspektroskopische Verfahren können hierfür nicht genutzt werden, sodass die APE sich für die In-situ Untersuchung der Oberflächenbedeckung gasgetragener Partikel auch in Zukunft anbieten wird. Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten konnten, nicht zuletzt dank der hohen Genauigkeit dieses Systems, neue Beobachtungen gemacht werden. Insbesondere bei der In-situ Messung zeigte sich der Vorteil der Verwendung des CPCs: FCEs besitzen häufig Nachteile wenn sie in feuchter Umgebung eingesetzt werden, da sie dann mitunter nicht mehr funktionieren. Eventuell durch die Benetzung der Partikel veränderte Eigenschaften, die das CPC beeinflussen könnten, würden sich unabhängig der Ladung der Partikel auswirken, sodass aufgrund der Division der Messwerte das Messprinzip unempfindlich gegenüber derartigen Einflüssen ist.

Die Beobachtungen sind sehr interessant für die Entwicklung von Sensoren z. B. für die Gasanalytik. Hierbei wird insbesondere die Veränderung der Austrittsarbeit und damit verbunden der Halbleiter-Eigenschaften des Materials in Bezug auf die Gasatmosphäre untersucht (Doll et al., 1999). Das hier vorgestellte System eignet sich dazu, direkt während des Herstellungsprozesses dieses Parameter zu variieren und den Einfluss auf die Austrittsarbeit zu bestimmen. Somit kann direkt während der Synthese geeigneter Partikel ihre Sensitivität bezüglich bestimmter Gase optimiert werden.

## 7 Spezielle Anwendungsfälle

Die Laboruntersuchungen der vorangegangenen Kapitel zeigten die Verwendbarkeit des SN-APES-Systemes für die Untersuchung bzw. Überwachung von einfachen und vorab größtenteils bekannten Modifikationen von Partikeln. Im Rahmen des Projektes MPaC (Mehrdimensionale Partikelcharakterisierung) wurde daher eine gemeinsame Messkampagne durchgeführt, bei der die im Rahmen des Projektes entwickelten Messgeräte parallel an einer Partikelsynthese eingesetzt wurden. Das SN-APES-Messsystem konnte transportiert und am Zielort erfolgreich in Betrieb genommen werden. Ziel des Versuches war die Beobachtung eines Sinterungsvorganges von Siliciumdioxid. Hierfür konnte das SN-APES-System eingesetzt werden, auch wenn die Signalintensität sehr gering war, da die Wahrscheinlichkeit mittels eines Photons ein  $\text{SiO}_2$ -Partikel zu neutralisieren sehr gering war. Gleichwohl konnte die Austrittsarbeit des  $\text{SiO}_2$  erreicht werden, sodass zur Photoemission von  $\text{SiO}_2$  die Aussage getroffen werden kann, dass die Austrittsarbeit zwar im Bereich der einstellbaren Photonenenergien des Systemes liegt, die Aufladungswahrscheinlichkeit für  $\text{SiO}_2$  jedoch extrem gering ist. So wurden beispielsweise nur etwa 300 Partikel aus einer Gesamtkonzentration von über  $200.000/\text{cm}^3$  entladen. Glücklicherweise lag dieser Wert deutlich über dem Nulloffset des DMA (etwa 20 Partikel pro  $\text{cm}^3$ ), sodass die Photoemission erfassbar war.

Als weitere Anwendung wird die Beobachtung einer mehrstufigen Partikelsynthese zur Herstellung von Photokatalysatoren auf Basis der Dotierung und Modifizierung von kommerziellem Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) gezeigt. Hierbei wird zunächst auf der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$  Nickelnitrat sprühgetrocknet und anschließend thermisch zu Nickeloxid zersetzt. Bei weiterer thermischer Behandlung konnte schließlich die Diffusion des Nickels in das Kristallgitter des Titans beobachtet werden.

## 7.1 Beobachtung eines Sinterungsvorganges von Siliciumdioxid

Im Rahmen einer gemeinsamen Messkampagne des MPaC-Projektes wurde an einem Synthesereaktor der Temperatureinfluss auf die Versinterung und damit einhergehend auf die Veränderung der fraktalen Dimension von  $\text{SiO}_2$ -Agglomeraten untersucht. Hierfür wurde TEOS (Tetraethylorthosilicat,  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ) in einem Rohrofen zersetzt, wodurch sich feinste Siliciumdioxid-Partikel bildeten, welche anschließend agglomerierten (Abbildung 36,  $1000^\circ\text{C}$ ).

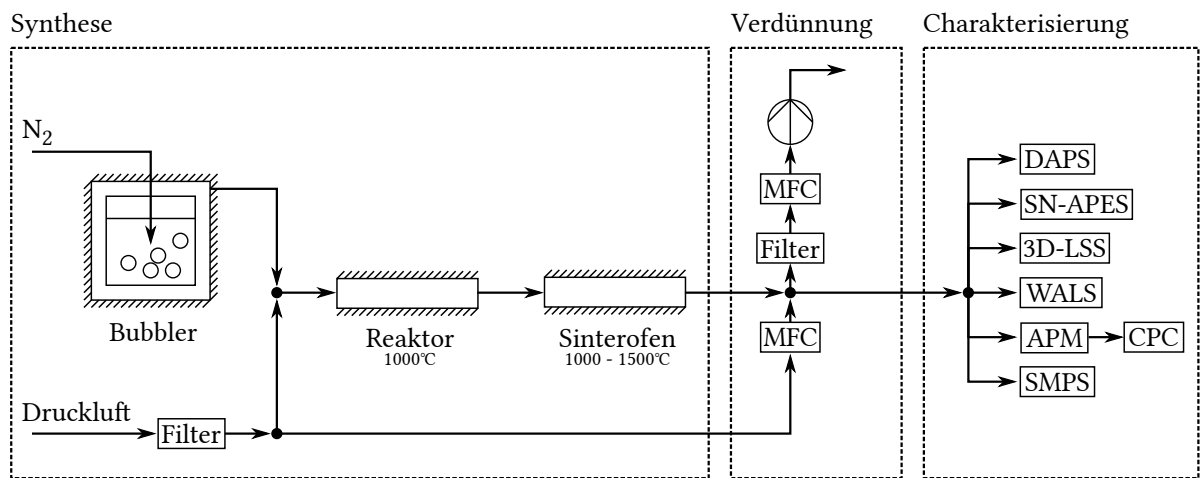


Abbildung 35: Versuchsaufbau der Anlage zur Synthese und Charakterisierung von  $\text{SiO}_2$ -Agglomeraten in Stuttgart im Rahmen der MPaC-Messkampagne. DAPS = Differential Aerosol Particle Sizer, 3D-LSS = 3D Light Scattering System, WALS = Wide Angle Light Scattering, APM = Aerosol Particle Mass analyzer

Die Agglomerate wurden im Anschluss in einem Sinterungs-ofen verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, wodurch es ab Erreichen einer bestimmten Temperatur zu einer Versinterung der Primärpartikel kam. Eine Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 35 gegeben.

Der Partikelstrom wurde gekühlt, verdünnt und im Anschluss daran den verschiedenen Messgeräten zugeführt. Somit war es möglich den Temperatureinfluss parallel mit verschiedenen Messverfahren zu erfassen. Für die Versuche wurde ein Stickstoff-Volumenstrom von  $\dot{V}_{\text{N}_2} = 0,151/\text{min}$  im Bubbler und ein Luftstrom von  $\dot{V}_{\text{Luft}} = 0,451/\text{min}$  vor dem Reaktor gewählt. Während des Versuches wurden verschiedene Versinterungstemperaturen zwischen  $1000$  und  $1500^\circ\text{C}$  im Versinterungs-ofen eingestellt, wobei der erste Rohrofen stets mit einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  betrieben wurde (Abbildung 35). Parallel wurden bei Erreichen eines jeden Betriebspunktes auch Proben mittels eines ESP (Electrostatic Precipitator) auf einem REM-Target für die spätere Analyse gesammelt. Eine Übersicht über

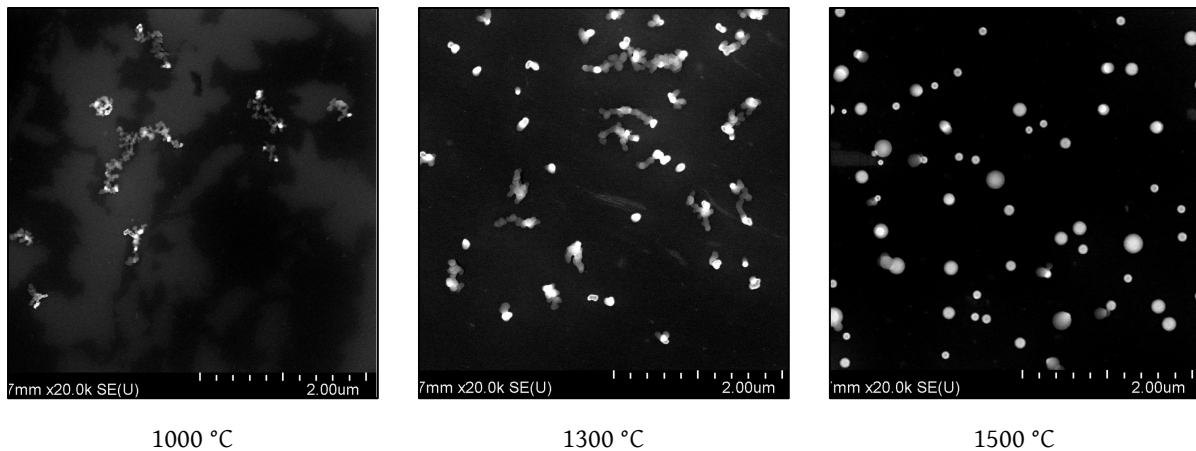


Abbildung 36: REM-Aufnahmen von  $\text{SiO}_2$ -Agglomeraten in Abhängigkeit der Versinterungstemperatur zeigen ein Fortschreiten der Versinterung und das Erreichen gänzlich kugelförmiger Partikel bei 1500 °C. REM-Bilder: Michael Pitz.

REM-Bilder der Partikel zu ausgewählten Versinterungstemperaturen ist in Abbildung 36 gegeben und zeigt ein Fortschreiten der Versinterung mit höherer Versinterungstemperatur. Bei höheren Temperaturen werden gänzlich kugelförmige  $\text{SiO}_2$ -Partikel erhalten, während bei geringeren Temperaturen Agglomerate aus vielen feinen Primärpartikeln vorliegen.

Die Messdaten des SMPS zeigen eine Abnahme des Modalwertes der Partikelgrößenverteilung (siehe Diagramm 51) mit zunehmender Versinterungstemperatur, ein recht eindeutiger Hinweis auf ein Versintern der Agglomerate zu nun dichter gepackten Partikelhaufen bzw. Vollpartikeln mit geringerer Mobilität aufgrund ihrer reduzierten Projektionsfläche bei gleichbleibender Masse verglichen mit ihren Ausgangsagglomeraten.

Die Messung der Photoemission mittels SN-APES wurde stets für Partikel mit einer mobilitätsäquivalenten Größe von 159 nm durchgeführt. Der mittlere Nulloffset wurde separat bestimmt. Werden die Photoemissionsdaten des SN-APES betrachtet (Diagramm 50), so fällt auf, dass sich bezüglich der Photoemissionseigenschaften der Partikel drei Bereiche klar unterteilen lassen: Ein Bereich mit höherer Austrittsarbeit um 6,2 eV bei Temperaturen von 1000 bis 1200 °C, ein Zwischenbereich mit erkennbarer Änderung der Austrittsarbeit bei 1250 bis 1300 °C und ein Bereich mit geringerer Austrittsarbeit um 6,05 eV ab Erreichen einer Versinterungstemperatur von mindestens 1350 °C.

Diese Entwicklung kann gut mit den SMPS-Daten verglichen werden (Diagramm 51, rote Kurve, rechte Skala), wobei die Photoemission zu einer konstanten Wellenlänge (hier

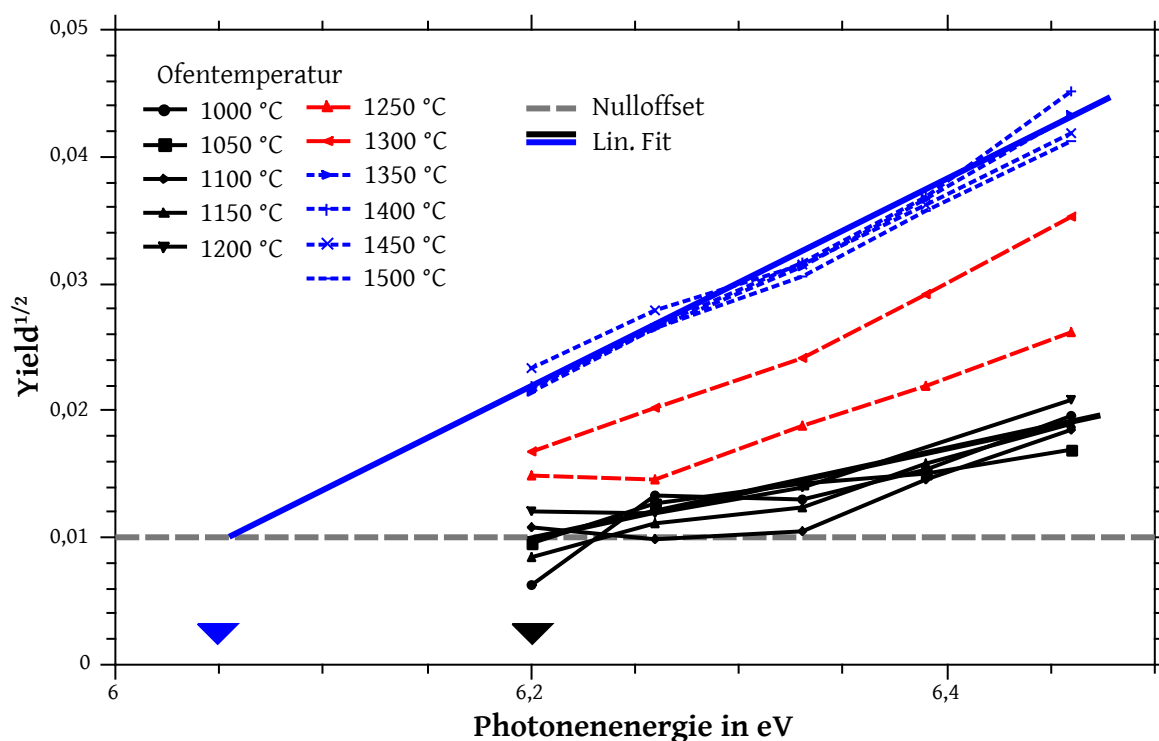


Diagramm 50: Darstellung der SN-APES-Messdaten. Die Parallelverschiebung der Photoemissionskurven ist ein starker Indikator für eine Absenkung der Austrittsarbeit. Die klassierte Partikelgröße beträgt 159 nm.

200 nm) dargestellt wird. Analog dazu lässt sich der Versinterungsfortschritt in den entsprechenden Temperaturbereichen auch in den REM-Bildern erahnen (Abbildung 36); für eine sinnvolle Auswertung ist jedoch die Auflösung der Bilder leider zu gering.

Grundsätzlich lässt sich feststellen: Die Partikel beginnen ab einer bestimmten Temperatur zu versintern und bestehen vorher aus Agglomeraten aus feinsten Primärpartikeln. Die Versinterung kann indirekt über das SMPS erfasst werden. Die SMPS-Daten lassen sich mit den Photoemissionsdaten vergleichen. Eine mögliche Erklärung der Veränderung der Photoemissionsdaten kann in der partikelgrößenabhängigen Austrittsarbeit (Vgl. Kapitel 2.3) gefunden werden. Es konnte sowohl im Rahmen dieser Arbeit (Kapitel 5.1.2) als auch von Zhou (Zhou et al., 2013) gezeigt werden, dass die partikelgrößenabhängige Austrittsarbeit eine Eigenschaft der Primärpartikelgröße und nicht der Agglomeratgröße ist.

Wird dies als Grundlage für die Auswertung der mittels SN-APES erhaltenen Daten genommen, so lässt sich zunächst eine Annahme treffen um über die Änderung der Austrittsarbeit auf die Änderung der Primärpartikelgröße zu schließen: Bei höheren Temperaturen wie z. B. 1500 °C sind alle Partikel zu Vollkugeln versintert. Das bedeutet, dass die Aus-

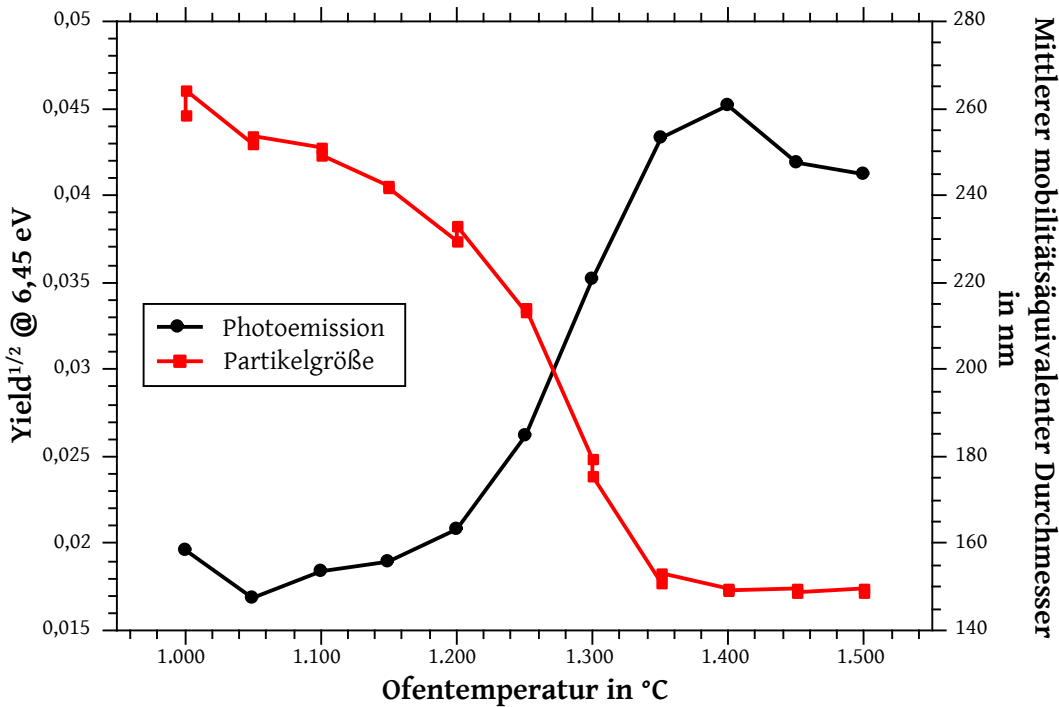


Diagramm 51: Entwicklung der Photoemissionsrate bei 200 nm für klassierte Partikel mit 159 nm im Vergleich zur Entwicklung des Modalwertes der Partikelgrößenverteilung mittels SMPS. SMPS-Daten: Lars Hillemann.

trittsarbeit von 6,05 eV zu einer Vollkugel mit einem Durchmesser von 159 nm gehört. Hiermit kann die Austrittsarbeit der theoretischen endlosen Fläche berechnet werden zu  $\phi_{\infty} = 6,036$  eV nach Gleichung 2.11 auf Seite 29.

Wird im Anschluss die Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Partikelgröße dargestellt, ergibt sich Diagramm 52. Hier können nun die Austrittsarbeiten Primärpartikelgrößen bei entsprechenden Prozessparametern zugeordnet werden. Ein Vergleich mit Primärpartikelgrößen, welche aus REM-Proben erhalten wurden, und durch die TU Duisburg Essen (Dennis Kiesler) ausgewertet wurden, zeigten, dass die ermittelten Größe einen brauchbaren Richtwert zur Partikelcharakterisierung geben können. Die mittels SN-APES ermittelten Primärpartikelgrößen lagen für geringe Temperaturen etwas unterhalb der mittels Bildauswertung erhaltenen Größen, jedoch wurde angemerkt, dass die Auflösung des REM für die kleinen Agglomerate zu gering war. Leider lieferten die weiteren Messgeräte keine auswertbaren Daten, da sich beim DAPS die starken Ladungen der Partikel auf die Messung vor Ort auswirkten und die Daten des WALS (Huber et al., 2016) zum Zeitpunkt der Messung nicht eindeutig auswertbar waren. Die Daten des 3D-LSS (Pitz et al., 2018) zeigten sich als zu verrauscht, sodass lediglich die Auswertung der REM-Bilder zur

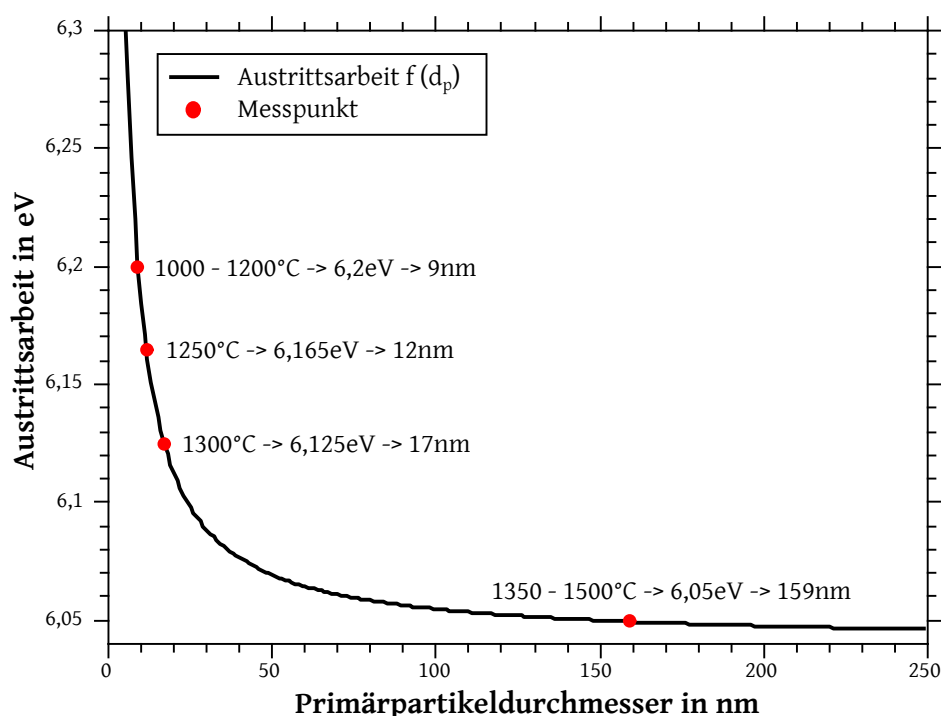


Diagramm 52: Theoretischer Verlauf der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Partikelgröße nach Makov, 159 nm Vollpartikel mit 6,05 eV dienen als Fixpunkt.

Erfassung der Primärpartikelgröße übrig blieb. Dies zeigt zumindest die Robustheit der Aerosol-Photoemission als Messverfahren.

Über die Kombination aus SMPS und SN-APES Daten ist eine gute Beschreibung der Partikel möglich: Sie bestehen bei geringen Temperaturen aus Partikeln mit stark verästelter Struktur, einem aus dem SMPS folgenden Äquivalentdurchmesser von etwa 260 nm und einem aus dem SN-APES folgenden Primärpartikeldurchmesser von etwa 10 nm. Die Sinterung lässt sich mit beiden Messgeräten verfolgen und mündet in Partikeln mit einem Äquivalentdurchmesser von etwa 150 nm, die vollständig kugelförmige Einzelpartikel sind.

## 7.2 Indirekter Nachweis der Diffusion von Nickel in Titandioxid

Als Beispiel für eine komplexere und mehrstufige Reaktion soll die geträgerte Zersetzung von Nickelnitrat auf einer Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) Struktur untersucht werden. Aufgrund seiner häufigen Verwendung als Katalysator oder Katalysatorträger (Chen et al., 2007, Yin et al., 2002) wird ein industrielles  $\text{TiO}_2$  der Firma Degussa als Trägermaterial verwendet, welches unter der Bezeichnung *P25* vertrieben wird. Dieses Material ist mittels eines Flammensyntheseprozesses entstanden und liegt als feines Pulver vor. Dieses besteht aus versinterten, fraktalen Agglomeraten mit einem mittleren Agglomeratdurchmesser von  $> 100 \text{ nm}$  und einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von 15 bis 25 nm. Hieraus ergibt sich eine mittlere BET-Oberfläche von  $54 \text{ m}^2 / \text{g}$  (Porter et al., 1999).

Ziel des Versuches ist es, die Sensitivität des Systemes in Bezug auf geringe Mengen an Material zu testen. Hierfür dient das Nickel/Titan-Materialsystem als Stellvertreter für allgemeine geträgerte Katalysatoren. Diese werden häufig unter Verwendung von Nitraten hergestellt, da sich diese gut in Wasser lösen (Jian et al., 2013, Wang et al., 2004) und somit in das Trägersystem einbringen lassen und durch thermische Zersetzung in feindisperse Metalloxide umgewandelt werden können (Röhrbein et al., 2017). Ein möglicher Syntheseweg dieser geträgerten Katalysatoren ist die Sprühtrocknung, weshalb diese hier als Herstellungsmethode für die Partikel eingesetzt wird.

### 7.2.1 Vorgehen

Um Nickel-beladene  $\text{TiO}_2$ -Partikel herzustellen, muss das Nickelnitrat gleichmäßig um die  $\text{TiO}_2$ -Partikel verteilt und durch thermische Zersetzung zu Nickel-Oxid umgewandelt werden. Hierfür werden die  $\text{TiO}_2$ -Partikel in einer wässrigen Nickel-Nitrat-Lösung suspendiert, sodass beide Materialien in gleichbleibenden Anteilen versprüht werden können. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich die Anteile an  $\text{TiO}_2$  und Nickelnitrat bis zur Tröpfchenbildung nicht verändern, d. h. die Verhältnisse der beiden Stoffe sollten, bezogen auf das später entstehende partikuläre Produkt, stets gleich bleiben. Dies wird zusätzlich mithilfe des im TEM integrierten EDX geprüft. Um die Leistungsfähigkeit des Systems zu testen, wird entschieden, ein atomares Verhältnis von 100 Teilen Titan zu 1 Teil Nickel zu wählen. Dies entspricht einer molaren Beladung von Nickel zu Titan von 1 *Atom%* und somit dem Erwartungswert der EDX-Analyse.

Für die Lösung werden 3 g Degussa P25 mit 80 ml VE-Wasser versetzt und 15 Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Danach werden 0,0654 g Nickelnitrat-Hexahydrat hinzugegeben und die Mischung wird erneut 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die Lösung enthält nun 1 *Atom%* Nickel bezogen auf Titan. Die Lösung wird in einen Topas



ATM 220 Atomizer gegeben und bei 2,5 bar versprüht (siehe Tabelle 3). Im Anschluss wird der Gasstrom durch einen Rohrofen geführt, dessen Temperatur Schritt für Schritt erhöht wird. In Anschluss an den Rohrofen findet die Analyse statt. Der Partikelstrom, der nicht in das Analysegerät gesaugt wird, wird in einem Absolutfilter abgeschieden.

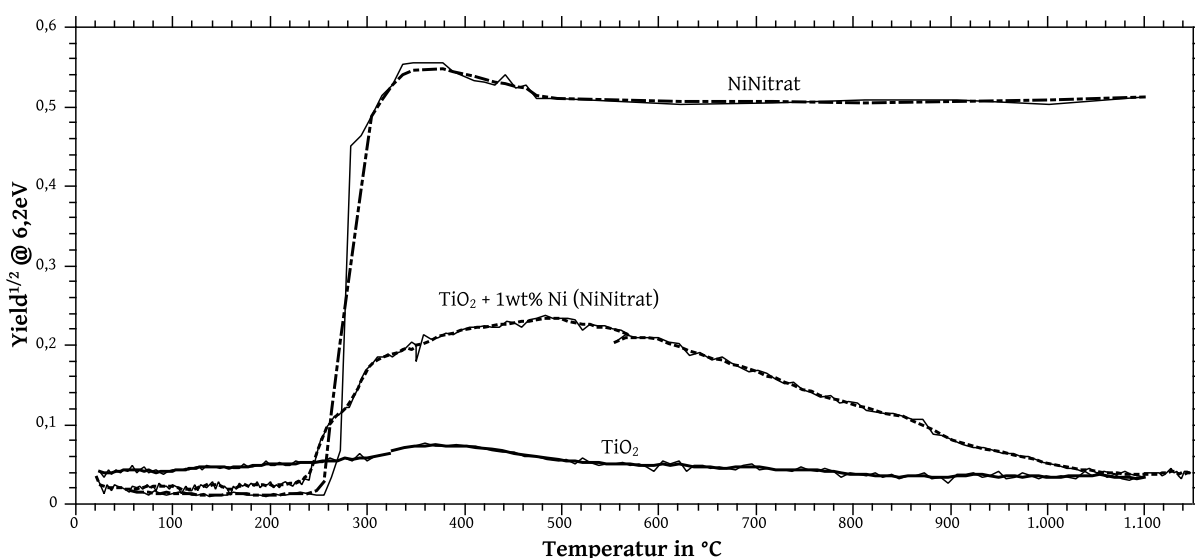


Diagramm 53: Darstellung des SN-APES-Signalverlaufes für die geträgerte Umsetzung von Nickel-Nitrat auf Titandioxid.

Die Sammlung der TEM-Proben erfolgt in-line mittels elektrophoretischer Abscheidung der geladenen Partikel im SN-APES-Aufbau hinter dem DMA vor der Bestrahlungskammer (siehe Kapitel B.6.3). Die Pulverproben für FTIR und EDX werden gesammelt, indem die Prozesstemperatur auf einen festen Wert gesetzt wird und der Absolutfilter durch einen Papierfilter ersetzt. Während des gesamten Sammelprozesses wird mittels SN-APES kontrolliert, dass sich das Photoemissionsverhalten der entsprechenden Temperatur über die Zeit nicht ändert.

In der Steuerungssoftware werden für diese Messprozedur 108 Temperaturpunkte zwischen Raumtemperatur und 1100 °C mit gleichbleibendem Abstand von 10 K und einer dazwischenliegenden Temperaturrampe von 5 K/min definiert. Die Wellenlänge wird auf konstante 200 nm eingestellt, was einer Photonenenergie von etwa 6,2 eV entspricht. Die Spannung des DMA wird auf 1000 V eingestellt, woraus eine mittlere mobilitätsäquivalente Partikelgröße von ca. 95 nm resultiert. Die hier vorhandene Partikelkonzentration beträgt  $> 25000 \text{ Partikel/cm}^3$  und ist somit hinreichend hoch, um auch kleine Änderungen der Konzentrationen erfassen zu können.

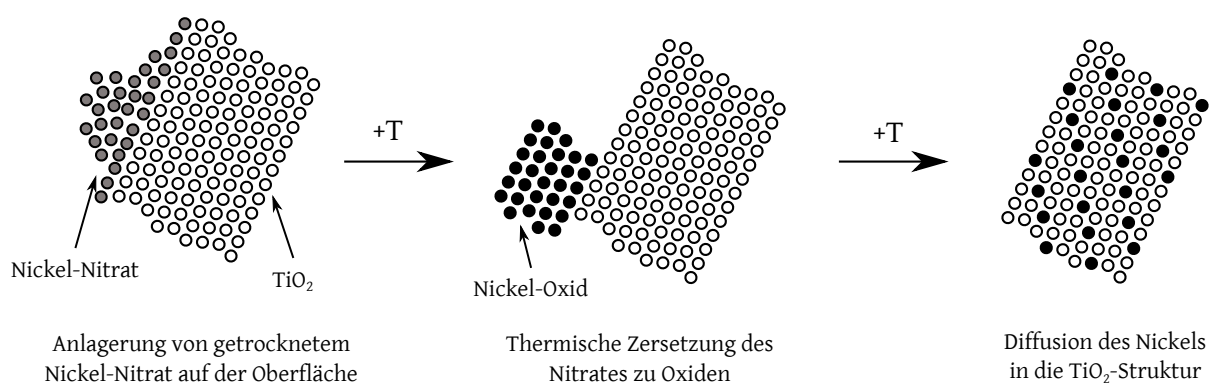


Abbildung 37: Schematische Darstellung des hypothetischen Reaktionsablaufes.

Dieser Versuch wird sowohl für die Nickel- $\text{TiO}_2$ -Mischung als auch für reines Nickelnitrat und reines  $\text{TiO}_2$  durchgeführt. Die Ergebnisse der SN-APES-Analyse sind in Diagramm 53 dargestellt. Wird die Entwicklung des Photoemissionsverhaltes der Nickelbeladenen Partikel mit denen für reines  $\text{TiO}_2$  verglichen, so fällt ein deutlich größerer Anstieg des Signals ab einer Temperatur um  $250^\circ\text{C}$  auf. Dieser Anstieg ist in dieser Form nicht bei dem reinen  $\text{TiO}_2$  zu finden, jedoch noch deutlich ausgeprägter bei dem reinen Nickel-Nitrat, da vorhergehende Untersuchungen gezeigt haben, dass dort die Umwandlung von Nickel-Nitrat zu Nickel-Oxid beginnt. Gleichzeitig befindet sich das Signal für reines  $\text{TiO}_2$  oberhalb von dem der Nickel- $\text{TiO}_2$ -Mischung im Temperaturbereich bis  $200^\circ\text{C}$ . Dies lässt die Vermutung zu, dass sich das passive Nickel-Nitrat während des Trocknungsprozesses auf die Oberfläche des  $\text{TiO}_2$  abgeschieden hat, was leicht vorstellbar ist, da es sich in diesem Temperaturbereich wie ein Salz verhält. Diese Belegung der Oberfläche mit nicht photoaktivem Material führt vermutlich zur Senkung des Emissionsverhaltens und somit der Signalkurve.

Wird die Zersetzungstemperatur des Nickel-Nitrates von etwa  $250^\circ\text{C}$  erreicht, führt dies zur Umwandlung des Nickel-Nitrates zu photoaktivem Nickel-Oxid. Dies führt zum Anstieg des Photosignals bis etwa  $500^\circ\text{C}$ , welches auch deutlich über dem Signal für reines  $\text{TiO}_2$  liegt. Wird die Temperatur weiter erhöht, sinkt die Photoemissionsrate der Nickel- $\text{TiO}_2$ -Mischung wieder, wobei sie sich deutlich vom Verhalten des reinen Nickel-Oxids unterscheidet. Dieses Verhalten ist sonderbar, spricht es doch für eine weitere Umwandlung oder ein Verschwinden des Nickel-Oxides. Da Nickel-Oxid jedoch thermisch stabil ist, wie die Kurve für reines Nickel-Nitrat zeigt, Nickel-Oxid auch nicht bei diesen Temperaturen verdampfen kann, muss davon ausgegangen werden, dass es mit dem Träger insofern interagiert, als dass es nicht mehr als oxidisches Material auf der Oberfläche für die Photoemission zur Verfügung steht. Als mögliches Verhalten wird angenommen, dass das Nickel

in die Kristallstruktur des  $\text{TiO}_2$  diffundiert und somit nicht mehr auf der Oberfläche der Partikel ist. Eine schematische Darstellung dieser Hypothese ist in Abbildung 37 gegeben.

### 7.2.2 Nachweis

Um die aufgestellte Hypothese zu verifizieren, werden mit verschiedensten analytischen Verfahren die Partikeleigenschaften bestimmt, um herauszufinden, ob sich die Ergebnisse mit den Vermutungen in Einklang bringen lassen. Hierzu wird zunächst die Morphologie der Partikel mittels TEM bestimmt, um Auffälligkeiten und Besonderheiten zu finden. Da das TEM über einen EDX-Sensor verfügt, kann zudem die atomare Zusammensetzung bzw. die Anzahl-Verhältnisse dieser in der Probe bestimmt werden. Theoretisch sollte dieser Wert konstant dem Erwartungswert entsprechen.

Mithilfe eines Fourier-Transformierten-Infrarot-Spektroskopes (FTIR) kann Nitrat auf der Partikeloberfläche nachgewiesen werden. Aufgrund der NH-Bindungen des Nitrates gibt es im Spektrogramm charakteristische Peaks, welche für das Vorhandensein von Nitrat sprechen. Die Peaks sollten entsprechend mit zunehmender Temperatur kleiner werden, da davon ausgegangen wird, dass das Nitrat zu Oxid umgesetzt wird. Um die Hypothese der kristallinen Umstrukturierung zu belegen, wird mittels Pulver-Diffraktometrie nach charakteristischen Änderungen der Kristallstruktur gesucht. Mithilfe des XRD lassen sich auch kleine Änderungen der Kristallstruktur nachweisen, zudem lässt sich zeigen, ob sich eine weitere Struktur gebildet hat.

#### 7.2.2.1 TEM + EDX

Mithilfe des Transmissions-Elektronenmikroskopes (TEM) lassen sich bedingt durch Darstellung der Elektronenintensität nicht gestreuter Elektronen an hinreichend dünnen Proben oder kleinen Partikeln die Strukturen im Nanometerbereich darstellen. Je dunkler die Bereiche sind, desto mehr Elektronen werden gestreut, desto höher die Ordnungszahl des Materials oder je mehr Material an sich ist vorhanden. Hierfür ist wichtig, dass die Atome der Materialien dicht beieinander liegen, so ist z. B. Nickel in Form eines Nitrates nicht mit dem TEM darstellbar, als oxidische Form hingegen bildet es einen gut sichtbaren Kontrast (siehe Kapitel 4.2).

Es werden TEM-Aufnahmen für Partikel bei einer Rohrofentemperatur von 200, 500 und 1100 °C angefertigt, wobei aus jeweils mindestens 15 Aufnahmen ein Bild mit den jeweils charakteristischen Partikeleigenschaften ausgewählt wird und in Abbildung 38 dargestellt. Werden die Partikel, welche mit einer Rohrofentemperatur von 200 °C hergestellt wurden, betrachtet, so fällt auf, dass diese im Wesentlichen wie herkömmliches Degussa

P25 aussehen. Es sind keine morphologischen Veränderungen zu erkennen, die durch den Sprühtrocknungsprozess entstanden sein könnten. Ebenfalls sind keine Nitrats nachweisbar, da Nitrat unter dem TEM im Wesentlichen unsichtbar ist.

Die mit einer Rohrofentemperatur von 500 °C hergestellten Partikel hingegen zeigen eindeutige Ablagerungen auf ihrer Oberfläche, die deutlich kleiner als die Primärpartikel des  $\text{TiO}_2$  sind und auf allen Partikeln zu finden waren. Bedingt durch die FTIR-Resultate und die höhere Temperatur darf davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um oxidisches Nickel handelt, welches durch die Zersetzung des Nitrates entstanden ist und sich auf die Oberfläche der  $\text{TiO}_2$ -Partikel legt.

Bei einer Reaktionstemperatur von 1100 °C fallen zwei wesentliche Änderungen der Partikelmorphologie auf: Die bei 500 °C beobachteten kleinen dunklen Partikel sind auf keinem einzigen Bild mehr zu finden, und die Größe der  $\text{TiO}_2$ -Primärpartikel hat sich merklich vergrößert. Dazu sind diese auch erkennbar zusammengeschmolzen, d. h. es sind kaum noch scharfe Kanten der Primärpartikel zu erkennen und es fällt auf, dass die  $\text{TiO}_2$ -Agglomerate auch aus wesentlich weniger, dafür aber größeren, Primärpartikeln bestehen.

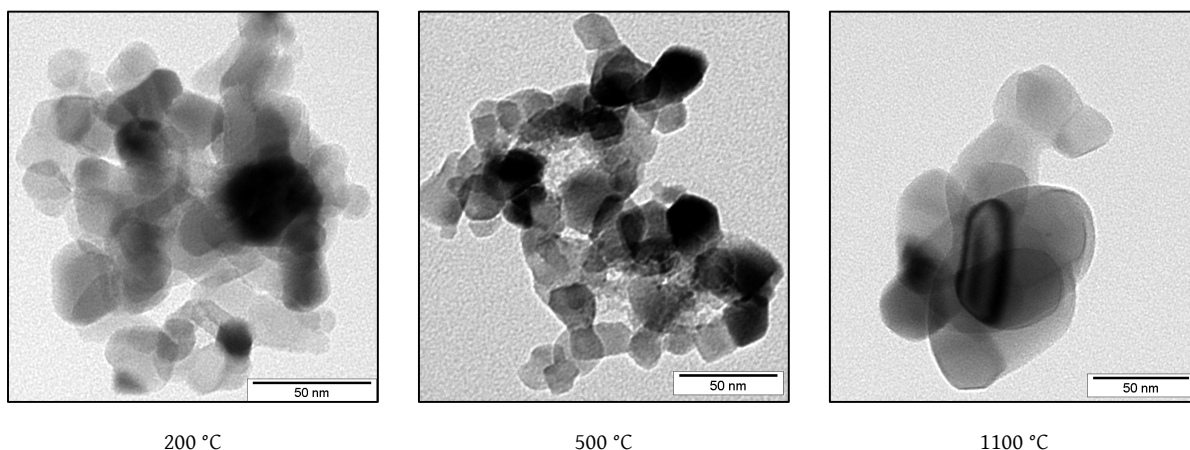


Abbildung 38: TEM-Aufnahmen für  $\text{TiO}_2$ -Partikel nach verschiedenen Reaktortemperaturen zeigen den Einfluss der Temperatur auf die Morphologie, sowie die Bildung von Nickeloxid auf der Oberfläche bei 500 °C.

Zur weiteren Analyse werden jeweils EDX-Messungen mit dem im TEM integrierten EDX-Sensor angefertigt, um einen Überblick über die atomare Zusammensetzung der Proben zu erhalten. Zur Auswertung werden die Messdaten nicht weiter korrigiert, da sie zwar Kupferanteile aus dem TEM-Grid sowie Siliciumanteile als Fehlereinträge durch Bestandteile des TEM enthalten, jedoch wurde lediglich das Verhältnis von Nickel zu Titan berücksichtigt, um auf das Atomverhältnis dieser beiden Größen in den jeweiligen

Proben rückschließen zu können. Es wurden jeweils mindestens 5 Partikel analysiert und ein Mittelwert gebildet. Hierbei konnte sowohl für 200 also auch für 500 °C ein Nickel-Anteil von 1,0 *Atom%* ermittelt werden. Die Probe bei 1100 °C zeigte einen Mittelwert von 1,4 *Atom%* Nickel, vermutlich bedingt durch zu wenig Messwerte für die Mittelwertbildung.

Zusammenfassend lässt sich die Umwandlung von bereits vorhandenem (EDX), aber nicht sichtbarem Nickel zu sichtbarem Nickeloxid zeigen, sowie ein späteres Verschwinden eben dieser Nickeloxid-Partikel, wohingegen sich die atomare Zusammensetzung der Partikel über die gesamte Reaktion nicht ändert. Ebenfalls erkennbar ist eine deutliche Änderung der Partikelmorphologie bei 1100 °C bedingt durch ein Versintern der Partikel.

#### 7.2.2.2 FTIR

Mithilfe des FTIR lässt sich das Vorhandensein von Nitraten auf der Partikeloberfläche nachweisen. Interessant ist hierbei zunächst die theoretische Zersetzungstemperatur. Oftmals werden als Zersetzungstemperatur feste Werte wie z. B. für Nickel-Nitrat ca. 310 °C (Yuvaraj et al., 2003) angegeben. Da diese jedoch die zugrunde liegende Reaktionskinetik außer Acht lassen, ist es sinnvoller, entweder eine stationäre Zersetzung bei  $t \rightarrow \infty$  zu betrachten oder direkt die Reaktionskinetik zu analysieren. Für die stationäre Zersetzung wird für Nickel-Nitrat eine Temperatur von 250 °C genannt (Brockner et al., 2007), die Kinetik zeigt jedoch, dass es sehr wahrscheinlich ist, dass die Umsetzung auch bei 300 °C während der kurzen Verweilzeit im Rohrofen noch nicht in Gänze abgeschlossen sein wird (Criado et al., 1987).

Für die FTIR-Analyse werden jeweils 2 mg des erhaltenen Pulvers zusammen mit 200 mg Kaliumbromid zerstoßen und zu einer Tablette gepresst. Diese wird im FTIR-Spektrometer *Brucker Tensor* gemessen. Der Wellenlängenbereich der Messung entspricht dem in Diagramm 54 dargestellten, für die Messung wurden 100 Einzelmessungen aufgezeichnet und gemittelt. Als Hintergrundmessung wurde eine leere Kaliumbromid-Tablette verwendet, als weitere Korrektur der Daten wurde lediglich eine Gummibandkorrektur angewendet, um eine einheitliche Grundlinie der Absorptionsspektren zu erhalten.

Der für den Nachweis von Nitraten interessante Wellenlängenbereich beträgt etwa 1700 bis 1300  $\text{cm}^{-1}$  (Ganesh et al., 2012, He et al., 2015) und ist in Diagramm 55 ausschnittsweise dargestellt. Werden die FTIR-Daten mit den thermodynamischen Daten für die Nickelnitrat-Zersetzung verglichen, darf angenommen werden, dass bei 200 °C noch keine Umsetzung des Nitrates stattfindet (Brockner et al., 2007). Somit entspricht die Höhe des Peaks bei dieser Temperatur der Gesamtmenge an verfügbarem Nickelnitrat. Zu erwähnen

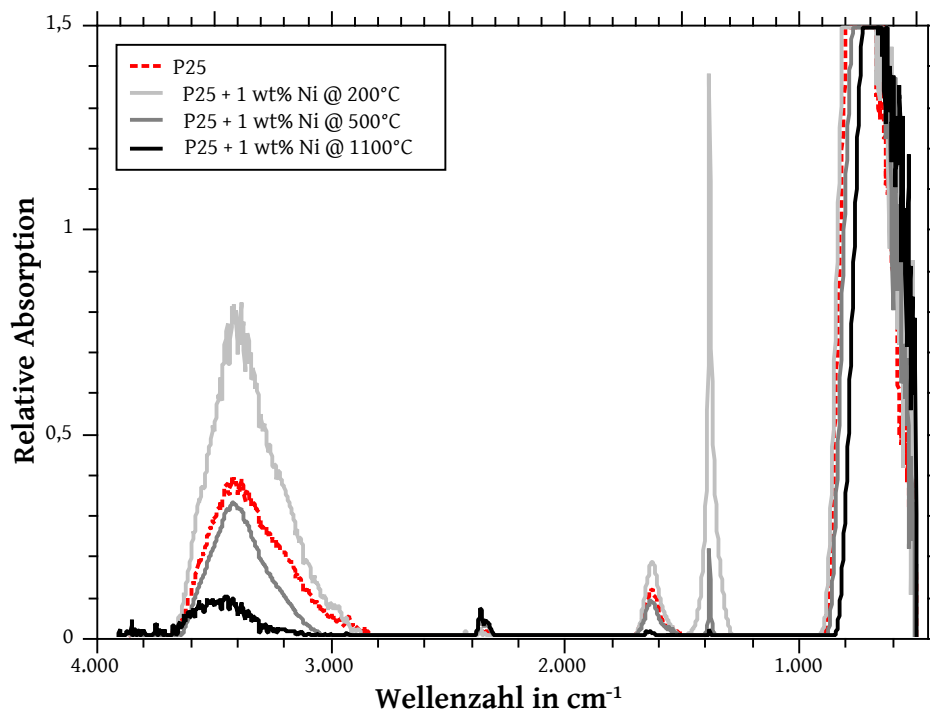


Diagramm 54: Darstellung des FTIR-Signales für die erhaltenen Pulver. Unkorrigierte Rohdaten des Spektrometers.

sei an dieser Stelle ebenfalls, dass sich bei einer reinen P25-Probe, also dem Trägermaterial ohne Zugabe von Nickelnitrat, keinerlei Nitrat-Peaks finden lassen, was unter Annahme eines reinen Materials auch zu erwarten wäre.

Wird der Nitrat-Peak bei 500 °C betrachtet, fällt auf, dass dieser in seiner Intensität erheblich abgenommen hat. Da die Intensität der Absorption etwa proportional zur Menge des Materials ist, während der Probenvorbereitung darauf geachtet wurde, stets dieselbe Masse an Material zu verwenden, die EDX-Messungen zeigten, dass das Nickel homogen über die Partikel verteilt ist, darf davon ausgegangen werden, dass die geringe Intensität des Peaks eine eindeutige Abnahme der Menge an Nitrat aufzeigt.

Bei einer Temperatur von 1100 °C lässt sich der Nitrat-Peak kaum noch nachweisen, es darf folglich davon ausgegangen werden, dass sich das Nitrat im Wesentlichen komplett umgesetzt hat. Die FTIR-Analyse zeigt also ein eindeutiges Vorhandensein von Nitrat bei 200 °C, welches sich durch zunehmende Temperaturerhöhung verringert und bei 1100 °C kaum noch nachweisbar ist. Ebenfalls kann gezeigt werden, dass das Trägermaterial an dieser Peakposition keinerlei Signal besitzt, was die Auswertung verfälschen könnte.

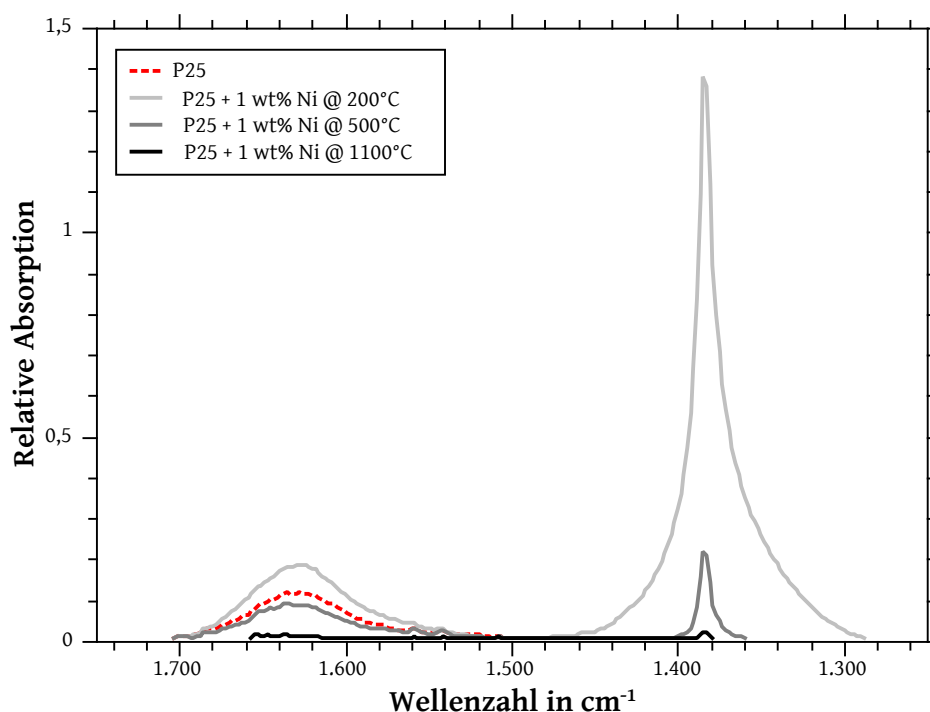


Diagramm 55: Darstellung des FTIR-Signales für die erhaltenen Pulver. Im Ausschnitt ist die zunehmende Umwandlung des Nitrates durch Verringerung des Nitrat-Peaks bei  $1385\text{ cm}^{-1}$  (He et al., 2015) zu erkennen.

### 7.2.2.3 XRD

Zur Analyse der Kristallstruktur wird mittels Bragg-Brentano-Diffraktometer eine Röntgenbeugungsanalyse durchgeführt. Hierfür werden jeweils Pulver bei Reaktionstemperaturen von 25, 500 und 1100 °C verwendet. Diese werden direkt als Pulver analysiert und nicht weiter vorbehandelt. Der analysierte Winkelbereich des Diffraktometers entspricht dem in Diagramm 56.

Werden die Ergebnisse mit den Referenzpositionen der Peaks (auf der X-Achse) verglichen (Ganesh et al., 2012), so fallen zwei Veränderungen auf: Mit steigender Temperatur nimmt der Anatas-Anteil im  $\text{TiO}_2$  ab, und es ist bei 1100 °C ein Peak an der Position für eine  $\text{NiTiO}_3$ -Struktur erkennbar. Die thermisch induzierte Umwandlung von Anatas zu Rutil ist bekannt (Porter et al., 1999), die neu entstehende  $\text{NiTiO}_3$ -Struktur deckt sich mit den TEM-Beobachtungen, nachdem das Nickel nicht mehr auf der Oberfläche vorliegt, die Atomanteile jedoch gleich bleiben.

### 7.2.3 Zusammenfassung

Werden die Resultate der Analyse zusammengefasst, so lässt sich zeigen, dass sich während der Sprühtrocknungsphase das Metallnitrat vermutlich als dünne Schicht auf die Ober-

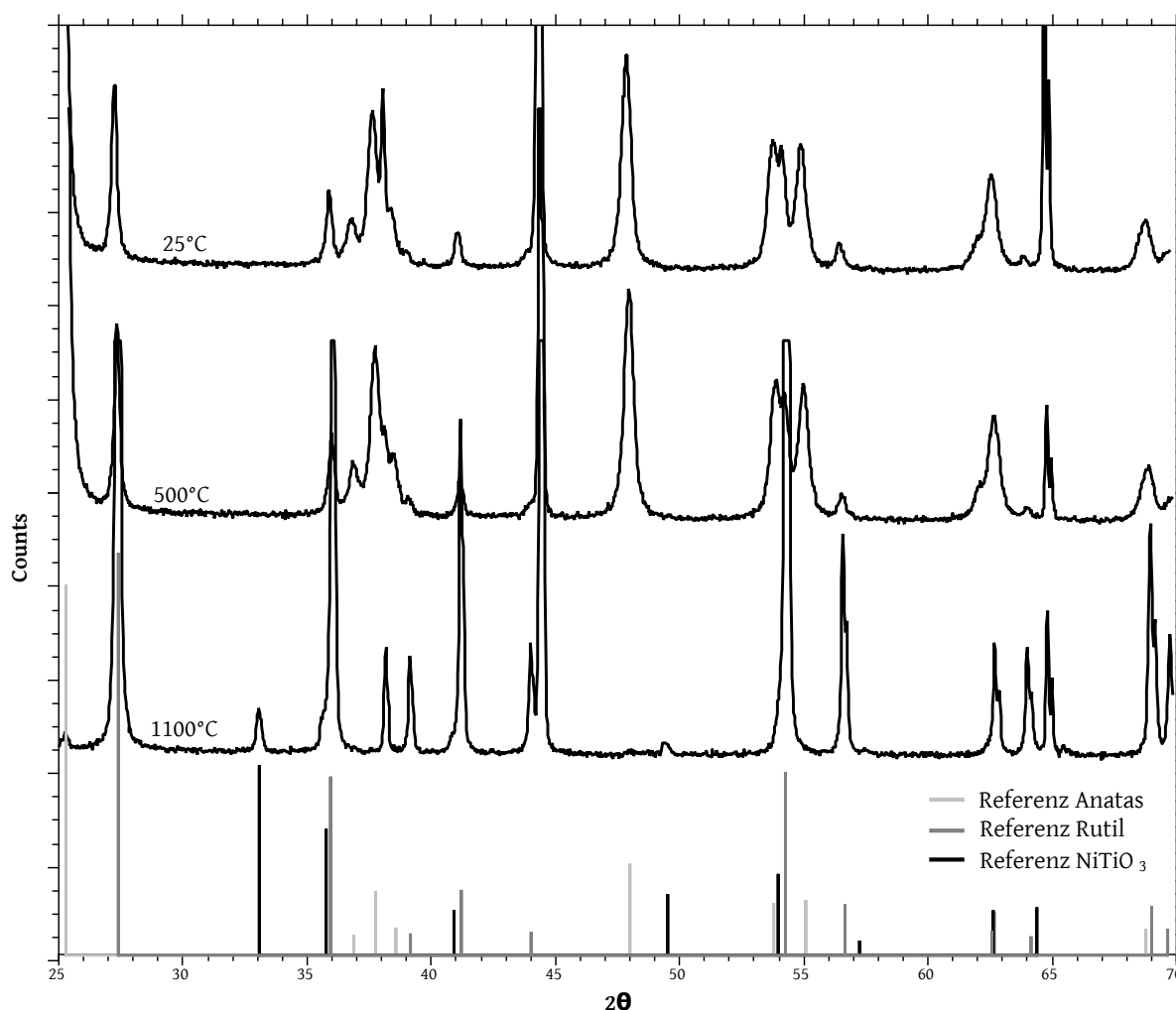


Diagramm 56: Darstellung des XRD-Signales für die erhaltenen Pulver. Die Bildung einer neuen NiTiO<sub>3</sub>-Phase ist bei 1100 °C zu erkennen.

fläche des Titandioxids legt. Ob und inwiefern die Schicht homogen ist, kann nicht gezeigt werden, lediglich das Vorhandensein von Nitrat konnte mit dem FTIR gezeigt werden, dass die Menge der zu erwartenden Menge entspricht und es keine materialspezifischen Verluste gibt, zeigte die EDX-Analyse. Wird die Temperatur erhöht, so wandelt sich das Metallnitrat in ein Oxid um, was mittels FTIR sowie TEM gezeigt werden konnte und ebenfalls dem Erwartungswert der Literaturgrößen entspricht. Bei hoher Temperatur diffundiert das Nickel in das TiO<sub>2</sub>-Kristallgitter und bildet eine NiTiO<sub>3</sub>-Struktur, wie mittels TEM und XRD gezeigt werden konnte.

Die Resultate der Analyse zeigen, dass sich die auf Grundlage der relativen Änderung des Photoemissionsverhaltens aufgestellte Hypothese durchaus belegen lässt. Somit konnte gezeigt werden, dass sich die Aerosol-Photoemission zur Prozessbegleitung eignet und durch geschickte Anwendung selbst komplexere Analyseverfahren in bestimmten Anwen-



dungsbereichen ersetzen kann. Ein weiterer großer Vorteil ist die on-line-Fähigkeit des Systems. Parallel zum Prozess kann somit die Entwicklung der Reaktion erfasst werden, dies könnte genutzt werden, um beispielsweise die Ofentemperatur auf einen Maximalwert der Photoemission zu regeln.

Überdies konnte die hohe Sensitivität des Systems in Bezug auf geringe Beladungen an Metalloxiden gezeigt werden. Lediglich 1 Atom% Nickel führte bei einer Photonenenergie von 6,2 eV zu gut erfassbaren Konzentrationsänderungen des Stromes der entladenen Partikel.

### 7.3 Oberflächen- versus Bulk-Photoemission

Interessant ist auch der Vergleich der partikelgrößenabhängigen Aufladungseffizienz für verschieden aufgebaute Partikel. Hierbei werden Vollpartikel aus demselben Partikelmaterial, welches photoaktiv ist, mit beschichteten Partikeln verglichen, deren Bulkmaterial nicht photoaktiv ist, welche aber mit einer photoaktiven Beschichtung versehen sind. Als Materialien für die Vollkugeln wurden bei 1100 °C versinterte Kupferoxidpartikel aus der Sprühtrocknung von Kupfernitrat verwendet (siehe hierzu Abbildung 29 auf Seite 100). Als beschichtete Partikel wurden mit Pyrene beschichtete SiO<sub>2</sub>-Partikel verwendet.

Für beide Materialsysteme wurde das Photoemissionsverhältnis über der Partikelgröße (als mobilitätsäquivalente Größe mittels DMA) bestimmt. Da üblicherweise die Photoausbeute mit der Querschnittsfläche der Partikel skaliert (siehe Kapitel 2.2), ist zur besseren Darstellung und Beibehaltung des Äquivalentdurchmessers auf der X-Achse die Photoausbeute auf der Y-Achse als Wurzel dargestellt.

Wird zunächst die Photoausbeute für die mit Pyren beschichteten SiO<sub>2</sub>-Partikel betrachtet, so wird für den gesamten Größenbereich eine lineare Abhängigkeit der Photoemission von der Partikelgröße erhalten. Dies entspricht den Beobachtungen von Keller et al. (2001), dass sich die Photoemission proportional zur Mobilität der Partikel verhält (siehe Diagramm 13). Wird hingegen die Photoemission der Vollpartikel betrachtet, so scheint es, als seien hier zwei lineare Abhängigkeiten zu beobachten, die ab einer bestimmten Partikelgröße ineinander übergehen. Wird die Steigung zunächst größer und der Anstieg steiler, so geht die Kurve ab Erreichen einer bestimmten Partikelgröße in einen flacheren, aber ebenfalls linearen Anstieg über. Interessanterweise scheint dieser Übergangspunkt abhängig von der Wellenlänge zu sein (ebenfalls dargestellt in Diagramm 35).

Wird aus diesen Beobachtungen eine Hypothese hergeleitet (dargestellt in Abbildung 39), dann scheint es einen Unterschied zu machen, ob die Photonen uneingeschränkt zu jeder Eindringtiefe Elektronen herauslösen können (durchgezogene Linie) oder nicht (gestri-

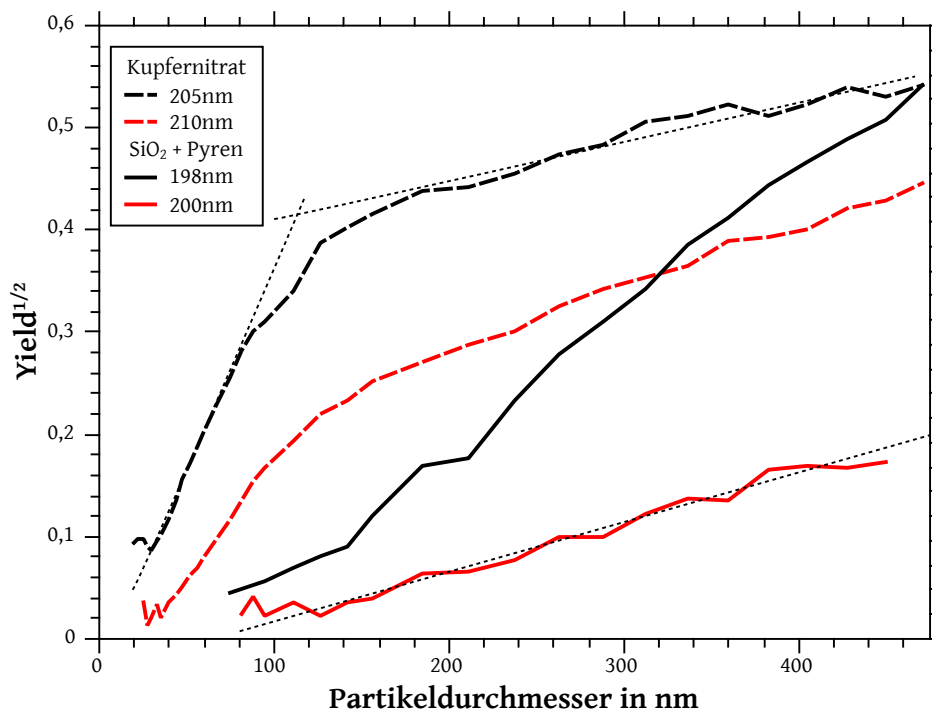


Diagramm 57: Entwicklung der partikelgrößenabhängigen Ausbeute für ein Bulk-Material (Kupferoxid aus Kupfernitrat) und ein beschichtetes Partikelmaterial (SiO<sub>2</sub> mit Pyren)

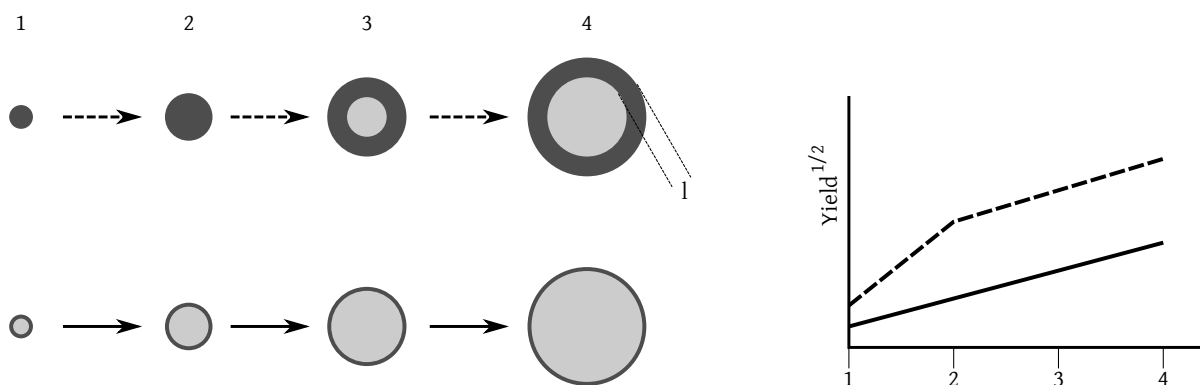


Abbildung 39: Hypothese zur Interpretation der Messdaten. Die begrenzte Ausdringtiefe der Photoelektronen könnte ab Erreichen einer bestimmten Partikelgröße (Punkt 2) zu einem veränderten Emissionsverhalten führen, welches nun nur noch mit der Oberfläche der Partikel anwächst, sobald dieser Punkt erreicht ist (Punkt 3 und 4).

chelt). Wobei hierbei gesagt werden muss, dass es effektiv eher die Austrittstiefe der herausgelösten Elektronen sein wird. Hierbei wirkt es so, als sei diese Eindringtiefe der Photonen bzw. die Austrittstiefe der Elektronen beschränkt auf einige nm, sodass sie zwar höher als die Schichtdicke des Pyrens, jedoch geringer als der im Verlauf der Experimente

erreichte Radius der Vollpartikel ist, sodass ab Erreichen eines Partikelradius (Bereich (2) auf (3)), der etwa der Tiefe (1) entspricht, das Verhältnis der Photoaufladung zu Partikelgrößenwachstum nun wechselt. Hing es vormals vom Gesamtmaterialzuwachs ab (Bereich (1)), also etwa mit der dritten Potenz der Partikelgröße, wächst es ab Erreichen dieses Umschlagpunktes nur noch mit der zunehmenden Partikeloberfläche, also mit zweiter Potenz, ähnlich wie bei den mit Pyren beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln.

Werden vor diesem Hintergrund die Daten von Keller genauer betrachtet, so scheint es auch dort eine leichte Abweichung des linearen Verlaufes im kleinen Partikelgrößenbereich zu geben, insbesondere für Vollpartikel und weniger für Agglomerate aus kleinen Primärpartikeln. Dies deckt sich gut mit den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen, da auch hier für Agglomerate ein eher linearer Zusammenhang beobachtet wurde, wie in Diagramm 37 auf Seite 107 dargestellt ist. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Photoemission von den Primärpartikeln und nicht von der Agglomeratgröße abhängt und sich die Primärpartikelgröße auch mit zunehmender Agglomeratgröße nicht ändert.

## 8 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Aerosol-Photoemission erstmalig zur Prozessbegleitung von komplexen Aerosolprozessen eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die physikalische Eigenschaft der Austrittsarbeit und die damit verbundene Photoemission dazu geeignet ist, konkrete Materialänderungen aufzuzeigen. Das zugrundeliegende Messprinzip der Aerosol-Photoemission wurde genutzt, um einen Messaufbau zu entwickeln, welcher in der Lage ist, vollautomatisiert z. B. die Austrittsarbeit von vorklassierten gasgetragenen Partikeln zu bestimmen. Überdies wurde neben der eigentlichen Messtechnik auch die Partikelsynthese insoweit automatisiert, als dass ein automatisches Abfahren von Temperaturprofilen zur Untersuchung des Temperatureinflusses möglich ist. Durch die Anwendung der Photoemission auf zunächst einfache Zersetzungsreaktionen in der Gasphase konnten wichtige Erkenntnisse über die Anwendbarkeit der Methode gewonnen werden, und durch die Verknüpfung mit weiteren Versuchsreihen wie z. B. der partikelgrößenabhängigen Austrittsarbeit konnte eine solide Basis zur Auswertung der Photoemissionseigenschaften geschaffen werden, die eine weitergehende Analyse von Aerosolprozessen erlaubt. So konnte das Wachstum von Metalloxid-Partikeln auf der Oberfläche von Trägerpartikeln mittels Photoemission beobachtet werden in einem Auflösungsbereich, den bisher kein Messgerät on-line oder gar in-situ erfassen kann. Dazu konnte gezeigt werden, dass sich die Photoemission auch als robustes Messprinzip zur Erfassung morphologischer Eigenschaften wie der Primärpartikelgröße eignet. Zuletzt konnte mithilfe der Photoemission und der Interpretation des Photoemissionsverhaltens modifizierter  $\text{TiO}_2$ -Partikel der komplexe und mehrstufige Ablauf einer Gasphasenreaktion gezeigt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Photoemission gut dazu eignet, zur Prozessüberwachung im Bereich nanoskaliger, gasgetragener Partikel im Bereich 100 nm eingesetzt zu werden. Das Messprinzip besitzt eine sehr hohe Empfindlichkeit, sodass kleinste Änderungen gut erfasst werden können. Hierbei stört insbesondere in der Prozessüberwachung auch die Tatsache nicht, dass es sich um ein indirektes Messverfahren handelt, d. h. im Wesentlichen die geringe Abweichung von einem Referenzzustand gemessen werden kann, die Messdaten an sich aber keine direkte Aussage zur Materialzusammensetzung oder ähnlichem ermöglichen. Dies ist bei der Überwachung von Prozessen auch nicht entscheidend, da vor allem die Prozessstabilisierung und somit möglichst zeitlich konstante Partikeleigenschaften im Vordergrund stehen. Wird hingegen ein Referenzzustand ermöglicht z. B. indem durch Versinterung von Partikeln eine bekannte Morphologie erzeugt wird, so lässt sich von diesem Punkt ausgehend die Photoemission dazu nutzen, andere Partikelzustände konkret zu beschreiben. Dies wird insbesondere vor dem Hintergrund der katalytischen

---

Leistungsfähigkeit maßgeschneiderter Katalysatoren sehr interessant, da bereits von Vayenas et al. (1990) gezeigt werden konnte, dass die Austrittsarbeit einen Einfluss auf katalytische Umsatzraten besitzt, eine direkte Kombination mit einem maßgeschneiderten Herstellungsprozess ist allerdings noch nicht umgesetzt worden. Hier könnte die Aerosol-Photoemission ihr volles Potential ausspielen, um Katalysatormaterial zu produzieren und direkt zu charakterisieren.

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Messverfahren liefert sehr genaue Daten zur Ermittlung der Austrittsarbeit und scheint, verglichen mit allen bisherigen in der Literatur beschriebenen Methoden zur Ermittlung der Austrittsarbeit gasgetragener Partikel, eines der genauesten bzw. stabilsten zu sein. Hierbei kann vor allem die gute Reproduzierbarkeit betont werden, sowie die weitreichende Automatisierung des Messverfahrens, sodass keine Einflüsse des Bedieners bezüglich einer möglichen Verfälschung der Daten zu befürchten sind. Die Messgeschwindigkeit des hier vorgestellten Systems ist zwar noch als sehr langsam anzusehen, bedingt durch die Funktionsweise ließe sich diese jedoch erheblich erhöhen. Hierzu empfiehlt es sich, die Erfassung der Konzentrationen statt mittels Kondensationspartikelzählers wenn möglich über eine Messung der Ladungen durchzuführen oder zumindest stets zwei CPCs parallel einzusetzen. Durch die Verwendung von schnellen CPCs und kleinen Verweilzeiten innerhalb des Systemes (zeigte sich doch im Rahmen der hier durchgeführten Arbeiten, dass die Verweilzeit in der hier verwendeten Bestrahlungskammer groß genug war und bei den hier vorhandenen Photonen-Energien sogar noch verringert werden kann) kann die Reaktions- und Scandauer noch erheblich verkürzt werden. Grundsätzlich sollte eine Messzeit von unter 2 Minuten für etwa 20 Messpunkte erreichbar sein, ohne das Konzept grundlegend ändern zu müssen. Bei gleichbleibender Genauigkeit sollte dies ein Kennwert sein, der das System für viele Laboruntersuchungen zu einem praktischen Hilfsmittel zur Oberflächencharakterisierung macht.

---

## A Verzeichnisse

## A.1 Literaturverzeichnis

### Verwendete Literatur

- A Paul Alivisatos. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13226–13239, 1996.
- M Ammann, H Burtscher, and HC Siegmann. Monitoring volcanic activity by characterization of ultrafine aerosol emissions. *Journal of Aerosol Science*, 21:S275–S278, 1990.
- Markus Ammann and Heinz Burtscher. Characterization of ultrafine aerosol particles in mt. etna emissions. *Bulletin of Volcanology*, 52(8):577–583, 1990.
- Woo Jin An, Ravi K Pathak, Byong-Hyoek Lee, and Spyros N Pandis. Aerosol volatility measurement using an improved thermodenuder: Application to secondary organic aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 38(3):305–314, 2007.
- JA Assimos and D Trivich. The photoelectric threshold, work function, and surface barrier potential of single-crystal cuprous oxide. *physica status solidi (a)*, 26(2):477–488, 1974.
- Ullash Kumar Barik, S Srinivasan, CL Nagendra, and A Subrahmanyam. Electrical and optical properties of reactive dc magnetron sputtered silver oxide thin films: role of oxygen. *Thin Solid Films*, 429(1):129–134, 2003.
- Nicole Barsan and Udo Weimar. Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of co sensing with sno2 sensors in the presence of humidity. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(20):R813, 2003.
- Matthias Batzill and Ulrike Diebold. Characterizing solid state gas responses using surface charging in photoemission: water adsorption on sno2 (101). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(8):L129, 2006.
- M Berndt and P Görlich. Studies of the photoemission of semiconductors. *physica status solidi (b)*, 3(6):963–981, 1963.
- Wolfgang Brockner, Claus Ehrhardt, and Mimoza Gjika. Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate,  $\text{ni}(\text{no}_3)_2 \cdot 6 \text{ h}_2\text{o}$ , in comparison to  $\text{co}(\text{no}_3)_2 \cdot 6 \text{ h}_2\text{o}$  and  $\text{ca}(\text{no}_3)_2 \cdot 4 \text{ h}_2\text{o}$ . *Thermochimica Acta*, 456(1):64–68, 2007.
- N Bukowiecki, DB Kittelson, WF Watts, H Burtscher, E Weingartner, and U Baltensperger. Real-time characterization of ultrafine and accumulation mode particles in ambient combustion aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 33(8):1139–1154, 2002.

- H Burtscher and A Schmidt-Ott. In situ measurement of adsorption and condensation of a polyaromatic hydrocarbon on ultrafine c particles by means of photoemission. *Journal of Aerosol Science*, 17(4):699–703, 1986.
- H Burtscher, L Scherrer, HC Siegmann, A Schmidt-Ott, and B Federer. Probing aerosols by photoelectric charging. *Journal of Applied Physics*, 53(5):3787–3791, 1982.
- H Burtscher, A Schmidt-Ott, and H C Siegmann. Photoelectron yield of small silver and gold particles suspended in gas up to a photon energy of 10 ev. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 56(3):197–199, 1984.
- H Burtscher, U Baltensperger, N Bukowiecki, P Cohn, C Hüglin, M Mohr, U Matter, S Nyeki, V Schmatloch, N Streit, et al. Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: instrumental development and applications. *Journal of Aerosol Science*, 32(4):427–442, 2001.
- Heinz Burtscher. Measurement and characteristics of combustion aerosols with special consideration of photoelectric charging and charging by flame ions. *Journal of Aerosol Science*, 23(6):549–595, 1992.
- JE Carranza, BT Fisher, GD Yoder, and DW Hahn. On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic spectroscopy*, 56(6):851–864, 2001.
- Ru-Fen Chen, Lei Zhang, Yu Wei, and Deng-Lu Hou. Preparation of rutile (tio<sub>2</sub>) nanostructured materials at low temperature from ticl<sub>4</sub> aqueous solution. *Journal of materials science*, 42(17):7141–7146, 2007.
- David A Cremers and Leon J Radziemski. Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry. *Analytical Chemistry*, 55(8):1252–1256, 1983.
- JM Criado, A Ortega, and C Real. Mechanism of the thermal decomposition of anhydrous nickel nitrate. *Reactivity of Solids*, 4(1):93–103, 1987.
- Abhaya K Datye, Qing Xu, Karl C Kharas, and Jon M McCarty. Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism? *Catalysis today*, 111(1):59–67, 2006.
- T Doll, R Winter, T Stimpel, and H Baumgärtner. Basics of reproducible work function gas sensing with metal oxides under environmental conditions. In *Proc. of Euroensors XIII*. Citeseer, 1999.



- Frank Drewnick, Silke S Hings, Peter DeCarlo, John T Jayne, Marc Gonin, Katrin Fuhrer, Silke Weimer, Jose L Jimenez, Kenneth L Demerjian, Stephan Borrmann, et al. A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (tof-ams)—instrument description and first field deployment. *Aerosol Science and Technology*, 39(7):637–658, 2005.
- TM Eggenhuisen, P Munnik, H Talsma, PE De Jongh, and KP De Jong. Freeze-drying for controlled nanoparticle distribution in co/sio 2 fischer–tropsch catalysts. *Journal of catalysis*, 297:306–313, 2013.
- Susie Eustis and Mostafa A El-Sayed. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical society reviews*, 35(3):209–217, 2006.
- W. Fendel and A. Schmidt-Ott. 30.p.12 chemical characterisation of nano particles via multiple photoelectric charging. *Journal of Aerosol Science*, 25(Supplement 1):531 – 532, 1994. ISSN 0021-8502. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(94\)90495-2](https://doi.org/10.1016/0021-8502(94)90495-2). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021850294904952>. Abstracts of the 1994 European Aerosol Conference.
- W Fendel and A Schmidt-Ott. Monitoring particle coating via photoelectric activity and mobility change. *Journal of Aerosol Science*, 26(Supplement 1):S237 – S238, 1995. ISSN 0021-8502. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(95\)97026-B](https://doi.org/10.1016/0021-8502(95)97026-B). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002185029597026B>. Abstracts of the 1995 European Aerosol Conference.
- Jicheng Feng, Luyi Huang, Linus Ludvigsson, Maria E Messing, Anne Maisser, George Biskos, and Andreas Schmidt-Ott. General approach to the evolution of singlet nanoparticles from a rapidly quenched point source. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(1):621–630, 2015.
- A.V. Filippov and A. Schmidt-Ott. Photoelectric current from aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 23(Supplement 1):83 – 86, 1992. ISSN 0021-8502. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(92\)90354-X](https://doi.org/10.1016/0021-8502(92)90354-X). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002185029290354X>. Proceedings of the 1992 European Aerosol Conference.
- A.V. Filippov, A. Schmidt-Ott, and W. Fendel. Escape probability of photoelectrons from particles [38 p05]. *Journal of Aerosol Science*, 24:S501 – S502, 1993. ISSN 0021-8502. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502\(93\)90343-8](http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502(93)90343-8). URL <http://www>.

- sciencedirect.com/science/article/pii/0021850293903438. Proceedings of the 1993 European Aerosol Conference.
- Vadim S Fomenko. *Handbook of thermionic properties: electronic work functions and Richardson constants of elements and compounds*. Springer Science & Business Media, 2012.
- R. H. Fowler. The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures. *Phys. Rev.*, 38:45–56, Jul 1931. doi: 10.1103/PhysRev.38.45. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.38.45>.
- Ibram Ganesh, AK Gupta, PP Kumar, PSC Sekhar, K Radha, G Padmanabham, and G Sundararajan. Preparation and characterization of ni-doped tio<sub>2</sub> materials for photocurrent and photocatalytic applications. *The Scientific World Journal*, 2012, 2012.
- Eric Gard, Joseph E Mayer, Brad D Morrical, Tas Dienes, David P Fergenson, and Kimberly A Prather. Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and performance of a portable atofms. *Analytical Chemistry*, 69(20):4083–4091, 1997.
- Livia Giordano, Fabrizio Cinquini, and Gianfranco Pacchioni. Tuning the surface metal work function by deposition of ultrathin oxide films: Density functional calculations. *Physical Review B*, 73(4):045414, 2006.
- B Grob, H Burtscher, and R Niessner. Charging of ultra-fine aerosol particles by an ozone-free indirect uv photo-charger. *Aerosol Science and Technology*, 47(12):1325–1333, 2013.
- A Gurlo, M Sahm, A Oprea, N Barsan, and U Weimar. A p-to n-transition on  $\alpha$ -fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub>-based thick film sensors studied by conductance and work function change measurements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 102(2):291–298, 2004.
- James W Hager and Stephen C Wallace. Two-laser photoionization supersonic jet mass spectrometry of aromatic molecules. *Analytical chemistry*, 60(1):5–10, 1988.
- DW Hahn and MM Lunden. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy. *Aerosol Science & Technology*, 33(1-2):30–48, 2000.
- Horst Hahn. Gas phase synthesis of nanocrystalline materials. *Nanostructured Materials*, 9(1-8):3–12, 1997.
- Avik Halder and Vitaly V Kresin. Nanocluster ionization energies and work function of aluminum, and their temperature dependence. *The Journal of chemical physics*, 143(16):164313, 2015.

- Yoshiya Harada, Shigeru Masuda, and Hiroyuki Ozaki. Electron spectroscopy using metastable atoms as probes for solid surfaces. *Chemical reviews*, 97(6):1897–1952, 1997.
- KM Hart, R McDow, W Giger, D Steiner, and H Burtscher. The correlation between in-situ, real-time aerosol photoemission intensity and particulate polycyclic aromatic hydrocarbon concentration in combustion aerosols. *Water, Air, & Soil Pollution*, 68(1):75–90, 1993.
- Chunshan He. Work function of  $\{\alpha\}$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a dft calculation. *arXiv preprint arXiv:1709.04672*, 2017.
- Sufang He, Lei Zhang, Suyun He, Liuye Mo, Xiaoming Zheng, Hua Wang, and Yongming Luo. Ni/sio<sub>2</sub> catalyst prepared with nickel nitrate precursor for combination of co<sub>2</sub> reforming and partial oxidation of methane: characterization and deactivation mechanism investigation. *Journal of Nanomaterials*, 16(1):48, 2015.
- Arnim Henglein. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chemical Reviews*, 89(8):1861–1873, 1989.
- V.E. Henrich and P.A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1994. ISBN 9780521443890. URL <https://books.google.de/books?id=xzVhQgAACAAJ>.
- RY Hong, JH Li, LL Chen, DQ Liu, HZ Li, Y Zheng, and J Ding. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of zno nanoparticles. *Powder Technology*, 189(3):426–432, 2009.
- Franz JT Huber, Michael Altenhoff, and Stefan Will. A mobile system for a comprehensive online-characterization of nanoparticle aggregates based on wide-angle light scattering and laser-induced incandescence. *Review of Scientific Instruments*, 87(5):053102, 2016.
- J Alex Huffman, Paul J Ziemann, John T Jayne, Douglas R Worsnop, and Jose L Jimenez. Development and characterization of a fast-stepping/scanning thermodenuder for chemically-resolved aerosol volatility measurements. *Aerosol Science and Technology*, 42(5):395–407, 2008.
- Manfred Hugenschmidt. *Lasermesstechnik - Diagnostik der Kurzzeitphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-29920-2. doi: 10.1007/978-3-540-29921-9.
- Håkan Wilhelm Hugosson, Olle Eriksson, Ulf Jansson, Andrei V Ruban, Petros Souvatzis, and IA Abrikosov. Surface energies and work functions of the transition metal carbides. *Surface science*, 557(1):243–254, 2004.

- Sumio Iijima and PM Ajayan. Substrate and size effects on the coalescence of small particles. *Journal of Applied Physics*, 70(9):5138–5140, 1991.
- Michio Inagaki, Yumiko Hirose, Takafumi Matsunaga, Tomoki Tsumura, and Masahiro Toyoda. Carbon coating of anatase-type tio 2 through their precipitation in pva aqueous solution. *Carbon*, 41(13):2619–2624, 2003.
- K Jacobi, G Zwicker, and A Gutmann. Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces. *Surface Science*, 141(1):109–125, 1984.
- Hee Jang, Chun Seong, Yong Suh, Heon Kim, and Churl Lee. Synthesis of lithium-cobalt oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis. *Aerosol Science and technology*, 38(10):1027–1032, 2004.
- PJ Jennings, RO Jones, and M Weinert. Surface barrier for electrons in metals. *Physical Review B*, 37(11):6113, 1988.
- Guoqiang Jian, Lu Liu, and Michael R Zachariah. Facile aerosol route to hollow cuo spheres and its superior performance as an oxidizer in nanoenergetic gas generators. *Advanced Functional Materials*, 23(10):1341–1346, 2013.
- Jingkun Jiang, Christopher J Hogan Jr, Da-Ren Chen, and Pratim Biswas. Aerosol charging and capture in the nanoparticle size range (6–15 nm) by direct photoionization and diffusion mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 102(3):034904, 2007.
- Th Jung, H Burtscher, and A Schmidt-Ott. Multiple charging of ultrafine aerosol particles by aerosol photoemission (ape). *Journal of Aerosol Science*, 19(4):485–490, 1988.
- A Keller, M Fierz, K Siegmann, HC Siegmann, and A Filippov. Surface science with nanosized particles in a carrier gas. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(1):1–8, 2001.
- H. Kirsch and A. Schmidt-Ott. Material dependent separation of aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 29(Supplement 1):S445 – S446, 1998. ISSN 0021-8502. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(98\)00639-9](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(98)00639-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850298006399>. Proceedings of the 1998 International Aerosol Conference Part 1.
- H. Kirsch, W. Fendel, and A. Schmidt-Ott. Chemical classification of aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 27(Supplement 1):S647 – S648, 1996. ISSN 0021-8502. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(96\)00395-3](https://doi.org/10.1016/0021-8502(96)00395-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850296003953>.

- com/science/article/pii/0021850296003953. Abstracts of the 1996 European Aerosol Conference.
- Hans Kirsch. *Entwicklung eines Verfahrens zur material- und struktursensitiven Trennung gasgetragener Partikel*. PhD thesis, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, 2000.
- EO Knutson and KT Whitby. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6(6):443–451, 1975.
- Nana-Owusua A Kwamena, Joel A Thornton, and Jonathan PD Abbatt. Kinetics of surface-bound benzo [a] pyrene and ozone on solid organic and salt aerosols. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(52):11626–11634, 2004.
- E Langenbach, A Spitzer, and H Lüth. The adsorption of water on pt (111) studied by irreflection and uv-photoemission spectroscopy. *Surface science*, 147(1):179–190, 1984.
- Li Li, Zi F Yan, Gao Q Lu, and Zhong H Zhu. Synthesis and structure characterization of chromium oxide prepared by solid thermal decomposition reaction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(1):178–183, 2006.
- Boris V L’vov and Alexander V Novichikhin. Mechanism of thermal decomposition of anhydrous metal nitrates. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 50(12):1427–1448, 1995.
- A. Maisels, F. Jordan, H. Kirsch, H. Fissan, and A. Schmidt-Ott. Unipolar and bipolar aerosol charging by uv-radiation. *Journal of Aerosol Science*, 31(Supplement 1):999 – 1000, 2000. ISSN 0021-8502. doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(00\)91009-7](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(00)91009-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850200910097>. European Aerosol Conference 2000.
- Guy Makov, Abraham Nitzan, and Louis E Brus. On the ionization potential of small metal and dielectric particles. *The Journal of chemical physics*, 88(8):5076–5085, 1988.
- D Matter, M Mohr, W Fendel, A Schmidt-Ott, and H Burtscher. Multiple wavelength aerosol photoemission by excimer lamps. *Journal of Aerosol Science*, 26(7):1101–1115, 1995.
- Stephen R McDow, Walter Giger, Heinz Burtscher, Andreas Schmidt-Ott, and Hans C Siegmann. Polycyclic aromatic hydrocarbons and combustion aerosol photoemission. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(12):2911–2916, 1990.

- Antonio H Miguel and Sheldon K Friedlander. Distribution of benzo [a] pyrene and coronene with respect to particle size in pasadena aerosols in the submicron range. *Atmospheric Environment (1967)*, 12(12):2407–2413, 1978.
- Abhishek Kumar Mishra, Alberto Roldan, and Nora H de Leeuw. Cu<sub>2</sub>O surfaces and CO<sub>2</sub> activation: a dispersion-corrected dft+ u study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(4):2198–2214, 2016.
- U Müller, A Schmidt-Ott, and H Burtscher. Photoelectric quantum yield of free silver particles near threshold. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 73(1):103–106, 1988.
- U Müller, M Ammann, H Burtscher, and A Schmidt-Ott. Photoemission from clean and oxygen-covered ultrafine nickel particles. *Physical Review B*, 44(15):8284, 1991.
- Peter Munnik, Petra E De Jongh, and Krijn P De Jong. Control and impact of the nanoscale distribution of supported cobalt particles used in fischer–tropsch catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 136(20):7333–7340, 2014a.
- Peter Munnik, Nynke A Krans, Petra E De Jongh, and Krijn P De Jong. Effects of drying conditions on the synthesis of CO/SiO<sub>2</sub> and CO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fischer–tropsch catalysts. *ACS Catalysis*, 4(9):3219–3226, 2014b.
- Erin R Mysak, David E Starr, Kevin R Wilson, and Hendrik Bluhm. Note: A combined aerodynamic lens/ambient pressure x-ray photoelectron spectroscopy experiment for the on-stream investigation of aerosol surfaces. *Review of Scientific Instruments*, 81(1):016106, 2010.
- R Niessner. Coated particles: Preliminary results of laboratory studies on interaction of ammonia with coated sulfuric acid droplets or hydrogensulfate particles. *Science of the Total Environment*, 36:353–362, 1984.
- R Niessner. The chemical response of the photo-electric aerosol sensor (pas) to different aerosol systems. *Journal of Aerosol Science*, 17(4):705–714, 1986.
- Reinhard Niessner and Gudrun Walendzik. The photoelectric aerosol sensor as a fast-responding and sensitive detection system for cigarette smoke analysis. *Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry*, 333(2):129–133, 1989.
- Reinhard Niessner, Wilfried Rober, and Peter Wilbring. Laboratory experiments on the determination of polycyclic aromatic hydrocarbon coverage of submicrometer particles by laser-induced aerosol photoemission. *Analytical Chemistry*, 61(4):320–325, 1989.

- Reinhard Noll, Cord Fricke-Begemann, Sven Connemann, Christoph Meinhardt, and Volker Sturm. Libs analyses for industrial applications—an overview of developments from 2014 to 2018. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33(6):945–956, 2018.
- Robert N Noyce. Semiconductor device-and-lead structure, April 25 1961. US Patent 2,981,877.
- David R Penn. Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function. *Physical Review B*, 35(2):482, 1987.
- Mark A Philip, Fred Gelbard, and Stephen Arnold. An absolute method for aerosol particle mass and charge measurement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 91(2):507–515, 1983.
- Michael Pitz, Albert Hellmann, Siegfried Ripperger, and Sergiy Antonyuk. Development of a 3d light scattering sensor for online characterization of aerosol particles. *Particle & Particle Systems Characterization*, page 1800045, 2018.
- John F Porter, Yu-Guang Li, and Chak K Chan. The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of degussa p-25 tio<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science*, 34(7):1523–1531, 1999.
- Ulrich Pöschl, Thomas Letzel, Christian Schauer, and Reinhard Niessner. Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo [a] pyrene: O<sub>3</sub> and h<sub>2</sub>o adsorption, benzo [a] pyrene degradation, and atmospheric implications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(16):4029–4041, 2001.
- Igor E Protsenko and Aleksandr V Uskov. Photoemission from metal nanoparticles. *Physics-Uspekhi*, 55(5):508, 2012. URL <http://stacks.iop.org/1063-7869/55/i=5/a=A05>.
- Jianhua Qi, Lijuan Feng, Xianguo Li, and Manping Zhang. An x-ray photoelectron spectroscopy study of elements on the surface of aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 37(2):218–227, 2006.
- Huifeng Qian, Manzhou Zhu, Zhikun Wu, and Rongchao Jin. Quantum sized gold nano-clusters with atomic precision. *Accounts of Chemical Research*, 45(9):1470–1479, 2012.
- Leon J Radziemski, Thomas R Loree, David A Cremers, and Nelson M Hoffman. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Analytical chemistry*, 55(8):1246–1252, 1983.

- Kerstin Reuter-Hack, Gerhard Kasper, and Alfred P Weber. Temperature dependence of the work function of free nanoparticle agglomerates. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 95(3):629–634, 2009.
- Celso A Reyes, Myriam Medina, Carlos Crespo-Hernandez, Mayra Z Cedeno, Rafael Arce, Osvaldo Rosario, Daniel M Steffenson, Ilia N Ivanov, Michael E Sigman, and Reza Dabestani. Photochemistry of pyrene on unactivated and activated silica surfaces. *Environmental science & technology*, 34(3):415–421, 2000.
- Erwin Riedel. *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, 2011.
- Jannis Röhrbein and Alfred P. Weber. A system for on-line characterization of gas-borne particle surface properties based on their photoemission. *Journal of Aerosol Science*, 120:82 – 91, 2018. ISSN 0021-8502. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.03.002>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850217304718>.
- Jannis Röhrbein, Aurina Martínez Arias, and Alfred P Weber. Aerosol-synthese von porösen katalysatorpartikeln mit einstellbaren porengrößen und katalysatordurchmessern. *Chemie Ingenieur Technik*, 89(12):1739–1751, 2017.
- AM Saib, M Claeys, and E Van Steen. Silica supported cobalt fischer–tropsch catalysts: effect of pore diameter of support. *Catalysis Today*, 71(3-4):395–402, 2002.
- Naoki Sato, Kazuhiko Seki, and Hiroo Inokuchi. Polarization energies of organic solids determined by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 77(9):1621–1633, 1981.
- B Schleicher, H Burtscher, and HC Siegmann. Photoelectric quantum yield of nanometer metal particles. *Applied physics letters*, 63(9):1191–1193, 1993.
- A Schmidt-Ott. New approaches to in situ characterization of ultrafine agglomerates. *Journal of Aerosol Science*, 19(5):553559–557563, 1988.
- A Schmidt-Ott and HC Siegmann. Photoelectron emission from small particles suspended in air. *Applied Physics Letters*, 32(11):710–713, 1978.
- A Schmidt-Ott, P Schurtenberger, and HC Siegmann. Enormous yield of photoelectrons from small particles. *Physical Review Letters*, 45(15):1284, 1980.
- M Pl Seah and WA Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and interface analysis*, 1(1):2–11, 1979.



- Sh K Shaikhutdinov, Yvonne Joseph, Christian Kuhrs, Wolfgang Ranke, and Werner Weiss. Structure and reactivity of iron oxide surfaces. *Faraday Discussions*, 114:363–380, 1999.
- NK Smith, RC Stewart, AG Osborn, and DW Scott. Pyrene: vapor pressure, enthalpy of combustion, and chemical thermodynamic properties. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 12(10):919–926, 1980.
- Mark R Stolzenburg and Peter H McMurry. An ultrafine aerosol condensation nucleus counter. *Aerosol Science and Technology*, 14(1):48–65, 1991.
- Yang-Kook Sun, In-Hwan Oh, and Seong-Ahn Hong. Synthesis of ultrafine licoo<sub>2</sub> powders by the sol-gel method. *Journal of materials science*, 31(14):3617–3621, 1996.
- Komkrit Suttiponparnit, Jingkun Jiang, Manoranjan Sahu, Sirikalaya Suvachittanont, Tawatchai Charinpanitkul, and Pratim Biswas. Role of surface area, primary particle size, and crystal phase on titanium dioxide nanoparticle dispersion properties. *Nanoscale Res Lett*, 6(1):27, 2011.
- N. S. Tabrizi, M. Ullmann, V. A. Vons, U. Lafont, and A. Schmidt-Ott. Generation of nanoparticles by spark discharge. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(2):315, May 2008. ISSN 1572-896X. doi: 10.1007/s11051-008-9407-y. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-008-9407-y>.
- Toshihide Takagahara and Kyozauro Takeda. Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials. *Phys. Rev. B*, 46:15578–15581, Dec 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.15578. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.15578>.
- Erjun Tang, Guoxiang Cheng, Xiaolu Ma, Xingshou Pang, and Qiang Zhao. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by pmaa and its dispersion in aqueous system. *Applied Surface Science*, 252(14):5227–5232, 2006.
- Tomoki Tsumura, Naoko Kojitani, Ikuichiro Izumi, Norio Iwashita, Masahiro Toyoda, and Michio Inagaki. Carbon coating of anatase-type tio<sub>2</sub> and photoactivity. *Journal of Materials Chemistry*, 12(5):1391–1396, 2002.
- CG Vayenas, S Bebelis, and S Ladas. Dependence of catalytic rates on catalyst work function. *Nature*, 343(6259):625, 1990.
- Ayush Verma and Francesco Stellacci. Effect of surface properties on nanoparticle–cell interactions. *Small*, 6(1):12–21, 2010.

- Pascal Vinet, Thierry Lemogne, and Henri Montes. Aluminum work function: Effect of oxidation, mechanical scraping and ion bombardment. *Eurotrib 85, 4th International Tribology Symposium*, 1985.
- Wei-Ning Wang, Yoshifumi Itoh, I Wuled Lenggoro, and Kikuo Okuyama. Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering: B*, 111(1):69–76, 2004.
- Alfred P Weber, Martin Seipenbusch, Christoph Thanner, and Gerhard Kasper. Aerosol catalysis on nickel nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 1(2):253–265, 1999.
- B Wehner, S Philippin, and A Wiedensohler. Design and calibration of a thermodenuder with an improved heating unit to measure the size-dependent volatile fraction of aerosol particles. *Journal of Aerosol Science*, 33(7):1087–1093, 2002.
- S Wendt, E Ozensoy, T Wei, M Frerichs, Y Cai, MS Chen, and DW Goodman. Electronic and vibrational properties of ultrathin  $\text{SiO}_2$  films grown on  $\text{Mo}(112)$ . *Physical Review B*, 72(11):115409, 2005.
- W Winklmayr, GP Reischl, AO Lindner, and A Berner. A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science*, 22(3):289–296, 1991.
- Frank W Wise. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. *Accounts of Chemical Research*, 33(11):773–780, 2000.
- K Wong, V Kasperovich, G Tikhonov, and VV Kresin. Photo-ionization efficiency curves of alkali nanoclusters in a beam and determination of metal work functions. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 73(4):407–410, 2001.
- Kin Wong, Sascha Vongehr, and Vitaly V Kresin. Work functions, ionization potentials, and in between: scaling relations based on the image-charge model. *Physical Review B*, 67(3):035406, 2003.
- David M Wood. Classical size dependence of the work function of small metallic spheres. *Physical Review Letters*, 46(11):749, 1981.
- Ephraim Woods III, Colin Yi, Jacqueline R Gerson, and Rifat A Zaman. Uptake of pyrene by  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ , and  $\text{MgCl}_2$  aerosol particles. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(16):4137–4143, 2012.
- Frederick Wooten. *Optical properties of solids*. Academic press, 1972.

- Hengbo Yin, Yuji Wada, Takayuki Kitamura, Takayuki Sumida, Yasuchika Hasegawa, and Shozo Yanagida. Novel synthesis of phase-pure nano-particulate anatase and rutile  $\text{TiO}_2$  using  $\text{TiCl}_4$  aqueous solutions. *Journal of Materials Chemistry*, 12(2):378–383, 2002.
- Shanmugam Yuvaraj, Lin Fan-Yuan, Chang Tsong-Huei, and Yeh Chuin-Tih. Thermal decomposition of metal nitrates in air and hydrogen environments. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(4):1044–1047, 2003.
- Lintao Zeng and Alfred P Weber. Aerosol synthesis of nanoporous silica particles with controlled pore size distribution. *Journal of Aerosol Science*, 76:1–12, 2014.
- Li-Wu Zhang, Hong-Bo Fu, and Yong-Fa Zhu. Efficient  $\text{TiO}_2$  photocatalysts from surface hybridization of  $\text{TiO}_2$  particles with graphite-like carbon. *Advanced Functional Materials*, 18(15):2180–2189, 2008.
- Shou-Hua Zhang, Yoshiaki Akutsu, Lynn M Russell, Richard C Flagan, and John H Seinfeld. Radial differential mobility analyzer. *Aerosol Science and Technology*, 23(3):357–372, 1995.
- Lei Zhou and Michael R Zachariah. Size resolved particle work function measurement of free nanoparticles: Aggregates vs. spheres. *Chemical Physics Letters*, 525:77–81, 2012.
- Lei Zhou, Rian You, Jiaojie Tan, and Michael R Zachariah. Wavelength-resolved uv photoelectric charging dynamics of nanoparticles: Comparison of spheres and aggregates. *Aerosol Science and Technology*, 47(6):672–680, 2013.

## A.2 Abbildungsverzeichnis

### Verwendete Abbildungen

1	Methoden zur Charakterisierung von Partikeln . . . . .	3
2	Einordnung der Methoden zur Partikelcharakterisierung . . . . .	9
3	Aerosol Feinstaubsensor . . . . .	11
4	Aerosol-Photoemission mittels monochromatischer Lichtquelle . . . . .	13
5	Aerosol-Photoemission mittels UV-Lampe . . . . .	14
6	System zur Erfassung der Photoemission und Diffusionsaufladung . . . . .	16
7	Aufbau zur Bestimmung der konz. abh. Photoausbeute . . . . .	17
8	Prinzip der Photoemission . . . . .	22
9	Prinzip der Photoemission von Partikeln . . . . .	24
10	Prinzip der Flucht des Photoelektrons vom Partikel . . . . .	30
11	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur On-line Charakterisie- rung gasgetragener Partikel aus Basis der Photoemission. . . . .	35
12	Aerosolbestrahlungskammer, Explosionszeichnung der Baugruppe. . . . .	37
13	Verstärkerschaltung für die Photodiode. . . . .	41
14	Prinzipzeichnung des Aufbaus zur regelbaren Hochspannungsquelle. . . . .	46
15	Aufbau des Monochromators und der Lichtquelle . . . . .	48
16	Ablaufschema der computergestützten Messprozedur. . . . .	60
17	Prinzipieller Ansatz des Stabilitätskriteriums . . . . .	61
18	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Thermodenuders. . . . .	67
19	Schematische Darstellung eines Thermodenuders . . . . .	68
20	Temperaturverlauf des Aerosols in einem Thermodenuder . . . . .	69
21	Zersetzung von Ammoniumsulfat in einem Thermodenuder . . . . .	70
22	Wichtige Eigenschaften gasgetragener Partikel . . . . .	73
23	Partikeleigenschaften in Bezug auf chemische Modifikationen . . . . .	76
24	Prinzipzeichnung der Funktionsweise eines Funkengenerators . . . . .	77
25	Herstellung von Silberpartikeln mittels Funkengenerator . . . . .	81
26	Schematischer Aufbau der Sprühtrocknung . . . . .	84
27	TEM-Aufnahmen von Kupfernitrat-Partikeln . . . . .	86
28	TEM Aufnahmen von Cobaltoxid-Partikel auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	92
29	TEM-Bilder von Kupferoxid-Partikeln . . . . .	100
30	Strukturformeln ausgewählter PAKs . . . . .	113
31	Schematischer Aufbau der Partikelsynthese . . . . .	114
32	Explosionszeichnung der beheizbaren Bestrahlungskammer . . . . .	121

33	Schnittzeichnung der Sättigerkammer. . . . .	123
34	Schematische Darstellung des modifizierten Versuchsaufbaus zur Sättigung bzw. Benetzung der gasgetragenen Partikel mit kombinierter In-situ Messung.	124
35	Versuchsaufbau der Messkampagne in Stuttgart . . . . .	131
36	REM-Aufnahmen von SiO <sub>2</sub> -Agglomeraten . . . . .	132
37	Schematische Darstellung des hypothetischen Reaktionsablaufes. . . . .	138
38	TEM-Aufnahmen für TiO <sub>2</sub> -Partikel nach verschiedenen Reaktortempera- turen . . . . .	140
39	Hypothese zur Interpretation der partikelgrößenabhängigen Ausbeute . . .	146
40	Elektrostatistischer Abscheider für die TEM-Probenahme . . . . .	186

## A.3 Diagrammverzeichnis

### Verwendete Diagramme

1	Abhängigkeit der Wechselwirkungs-Querschnittsfläche von der Partikelmobilität . . . . .	29
2	Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Partikelmorphologie . . . . .	30
3	Partikelgrößenabhängige Aufladungseffizienz . . . . .	31
4	Messdaten zur Photoemission von Partikeln . . . . .	32
5	Spektrale Empfindlichkeit der SiC-Photodiode (sglux). . . . .	40
6	Spektrale Empfindlichkeit der GaP-Photodiode (sglux). . . . .	42
7	Ausgangsseitige Strahlungsintensität für verschiedene Schlitzweiten in mm. . . . .	43
8	Aufladeeffizienz (Yield) für 100 nm große Nickeloxidpartikel . . . . .	51
9	Resultate der Monte-Carlo-Simulation der wellenlängenabhängigen Aufladungswahrscheinlichkeit für verschieden große Partikel. . . . .	52
10	Resultate der durchgeführten Monte-Carlo-Simulation im Vergleich zu erhaltenen Messdaten . . . . .	53
11	Messdaten für Kupferoxidpartikel verschiedener Größe. . . . .	54
12	Theoretischer Verlauf der Partikelentladungswahrscheinlichkeit nach Kirsch . . . . .	55
13	Verhältnis von Photoemissionsausbeute zu elektrischer Mobilität. . . . .	56
14	Zeitliche Entwicklung des CPC-Signales nach Einschalten der DMA-Spannung zur Klassierung einer Partikelgröße. . . . .	63
15	Zeitliche Entwicklung des CPC-Signales nach Einschalten des Elektroabscheiders zum Entfernen aller geladenen Partikel. . . . .	64
16	Zeitliche Entwicklung des CPC-Signales nach Abschalten des Elektroabscheiders. . . . .	65
17	Wiederholbarkeit der SN-APES-Messung, gezeigt an einem System aus Nickeloxid-Partikeln. . . . .	66
18	Modalwert der Partikelgrößenverteilung für verschiedene, mittels DMA vor-klassierte Ammoniumsulfat-Partikelgrößenverteilungen in Abhängigkeit der Thermodenudertemperatur. . . . .	71
19	Verlauf der Partikelanzahlkonzentration (CPC) und mittleren Partikeloberfläche (Partector) für Ammoniumsulfatpartikel in Abhängigkeit der Thermodenudertemperatur. . . . .	72
20	Übersicht über SN-APES-Daten für Funkengeneratorpartikel in Stickstoff . . . . .	80
21	Photoemissionskurven für sphärische Silberpartikel unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. . . . .	82

22	Verlauf der Photoausbeute für Cobaltnitratpartikel aus Sprühtrocknung . .	85
23	Verlauf des Yields, sowie der Austrittsarbeit für Cobaltnitrat bei verschiedenen Ofentemperaturen. . . . .	87
24	Aus der Austrittsarbeit abgeleitete Partikelgröße von Oxid-Inseln auf Nitrat-Partikeln . . . . .	88
25	Thermische Zersetzung von Metallnitraten bei quasi stationären Bedingungen	90
26	Verlauf des Yields für verschiedene Nitrates . . . . .	91
27	Photoemissionsraten für die thermische Zersetzung von Kupfernitrates . . . .	93
28	Verlauf der Austrittsarbeit und der Photoausbeute für die geträgerte, temperaturinduzierte Zersetzung von Nickelnitrat auf $\text{SiO}_2$ in Abhängigkeit der Reaktortemperatur. . . . .	94
29	Berechnete Primärpartikelgröße in Abhängigkeit der Reaktortemperatur für die geträgerte Zersetzung von Nickelnitrat auf $\text{SiO}_2$ auf Basis der ermittelten Austrittsarbeit. . . . .	95
30	Mittels TEM ermittelte Primärpartikeldurchmesser geträgerter Cobaltoxid-Partikel . . . . .	96
31	Partikelgrößenabhängige Photoemission für Kupferoxidpartikel . . . . .	101
32	Darstellung der SN-APES-Daten für die Aufladeeffizienz verschieden großer Kupferoxid Partikel bei drei konstanten Wellenlängen. . . . .	102
33	Nach Philippov korrigierte Rohdaten . . . . .	103
34	Darstellung der jeweiligen $\lambda_m$ Fitparameter. Zu erkennen ist die Abhängigkeit von der Wellenlänge. . . . .	104
35	Doppelt logarithmische Auftragung der Aufladungseffizienz für Nickeloxidpartikel. . . . .	105
36	Darstellung der ermittelten freien Weglängen $\lambda_m$ in Abhängigkeit der kinetischen Energie. . . . .	106
37	Darstellung der SN-APES-Daten für die Aufladeeffizienz verschieden großer Agglomerate bei konstanter Wellenlänge. . . . .	107
38	Darstellung der Messdaten für die Austrittsarbeit von Kupferoxidpartikeln hergestellt bei $1100^\circ\text{C}$ aus Kupfernitrates für verschiedene Partikelgrößen. . .	108
39	Cu-Agglomerate aus Funkengenerator, bei verschiedenen Temperaturen versintert. . . . .	109
40	Partikelgrößenverteilung der unversinterten Primärpartikel (Feret-Durchmesser) der Cu-Agglomerate aus dem Funkengenerator aus der Bildauswertung von TEM Mikroskopien (kleines Bild). . . . .	110
41	Erhöhung der Photoemissionsrate für $\text{SiO}_2$ -Trägerpartikel bei verschiedenen Pyren-Sublimierungstemperaturen. . . . .	115

42	Photoausbeute für 112 nm große SiO <sub>2</sub> -Trägerpartikel. . . . .	116
43	Photoemissionssignal für SiO <sub>2</sub> -Partikel bei einer konstanten Pyren-Sublimierungstemperatur. . . . .	116
44	Darstellung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Sublimierungstemperatur von Perylen. . . . .	117
45	Partikelgrößenabhängige Partikelkonzentration- und Photoemissionsrate für mit Perylen bedeckte SiO <sub>2</sub> -Agglomerate. . . . .	118
46	Relative Veränderung der Photoemissionsrate durch thermisch induzierte Aktivierung von Pyrene . . . . .	119
47	Einfluss der Variation der Kammertemperatur auf die Austrittsarbeit . . .	126
48	Verschiebung der Austrittsarbeit für in gesättigtem Ethanoldampf getragene Nickel-Oxid Partikel. . . . .	127
49	Austrittsarbeit für Nickel-Oxid-Partikel bei 1000 °C im Rohrofen kalziniert, in einer bei 20 °C gesättigten Ethanoldampfumgebung in Abhängigkeit der Temperatur der Bestrahlungskammer. . . . .	128
50	Darstellung der SN-APES-Messdaten. Die Parallelverschiebung der Photoemissionskurven ist ein starker Indikator für eine Absenkung der Austrittsarbeit. Die klassierte Partikelgröße beträgt 159 nm. . . . .	133
51	Entwicklung der Photoemissionsrate bei 200 nm für klassierte Partikel mit 159 nm im Vergleich zur Entwicklung des Modalwertes der Partikelgrößenverteilung mittels SMPS. SMPS-Daten: Lars Hillemann. . . . .	134
52	Theoretischer Verlauf der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Partikelgröße nach Makov, 159 nm Vollpartikel mit 6,05 eV dienen als Fixpunkt. . . . .	135
53	Darstellung des SN-APES-Signalverlaufes für die geträgerte Umsetzung von Nickel-Nitrat auf Titandioxid. . . . .	137
54	Darstellung des FTIR-Signales für die erhaltenen Pulver. Unkorrigierte Rohdaten des Spektrometers. . . . .	142
55	Darstellung des FTIR-Signales für die erhaltenen Pulver. Im Ausschnitt ist die zunehmende Umwandlung des Nitrates durch Verringerung des Nitrat-Peaks bei 1385 cm <sup>-1</sup> (He et al., 2015) zu erkennen. . . . .	143
56	Darstellung des XRD-Signales für die erhaltenen Pulver. Die Bildung einer neuen NiTiO <sub>3</sub> -Phase ist bei 1100 °C zu erkennen. . . . .	144
57	Entwicklung der partikelgrößenabhängigen Ausbeute für ein Bulk-Material (Kupferoxid aus Kupfernitrat) und ein beschichtetes Partikelmaterial (SiO <sub>2</sub> mit Pyren) . . . . .	146
58	Photonenfluss $E_q$ für eine konstante Schlitzweite von 4 mm berechnet aus der nicht korrigierten Bestrahlungsintensität des Monochromators. . . . .	172



59	Photoemissionskurven für versinterte Eisenpartikel (Vollkugeln, klassiert bei $x_{\text{mob}} = 29 \text{ nm}$ ) aus einem Funkengenerator. . . . .	173
60	Photoemission für Kupfernitratpartikel bei verschiedenen Ofentemperaturen mit konstanter Mobilität ( $x_{\text{mob}} = 100 \text{ nm}$ ). . . . .	174
61	Zurückgerechnete Entwicklung der Primärpartikelgröße der Inseln während der thermischen Zersetzung des Kupfernitrates zu Vollpartikeln aus Kupferoxid auf Grundlage der ermittelten Austrittsarbeit. . . . .	175
62	Photoemissionssignal für Chromnitrat bei verschiedenen Reaktortemperaturen und Wellenlängen. . . . .	176
63	Mittels SMPS bestimmte Partikelgrößenverteilungen für Nickelnitrat Partikel aus Sprühtrocknung bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen. . .	177
64	Verlauf der Aufladungswahrscheinlichkeit für Nickelnitrat bei 900 °C und drei verschiedenen Verweilzeiten. . . . .	178
65	Erhöhung der Photoemissionsrate für $\text{SiO}_2$ bei verschiedenen Naphthalin Sublimierungstemperaturen. . . . .	179
66	Erhöhung der Photoemissionsrate für $\text{SiO}_2$ bei verschiedenen Perylen Sublimierungstemperaturen. . . . .	180
67	Photoemissionskurven für $\text{SiO}_2$ -Agglomerate mit adsorbiertem Methylnamat bei verschiedenen Sublimierungstemperaturen. . . . .	181
68	Einfluss der Sättigertemperatur des Wassers auf die Austrittsarbeit gasgetragener Nickel-Oxid-Partikel aus der thermischen Zersetzung von Nickelnitrat bei 1000 °C. . . . .	182
69	Vergleich der Photoemissionskurven von Nickeloxid-Partikeln mit einem Äquivalentdurchmesser von 100 nm mit und ohne gesättigter Wasserdampf-atmosphäre bei Raumtemperatur. . . . .	183

**Anmerkung:** Die Datenpunkte, welche in Diagrammen mit Linien verbunden sind, sollen keinen funktionellen Zusammenhang suggerieren, sondern sind lediglich der Übersichtlichkeit halber mit Linien verbunden. Sofern eine Funktion nicht gesondert als solche gekennzeichnet ist, dient sie nur der Übersichtlichkeit und begründet keine physikalische oder chemische Gesetzmäßigkeit. Feine, gestrichelte Linien dienen der optischen Führung.

## A.4 Tabellenverzeichnis

### Verwendete Tabellen

1	Übersicht über gemessene Austrittsarbeiten . . . . .	98
2	Übersicht über Stoffeigenschaften ausgewählter PAKs . . . . .	114
3	Kalibrierung TOPAS ATM 220 . . . . .	184
4	Kalibrierung PALAS AGK 2000 . . . . .	184

## B Anhang

## B.1 Kalibrierung der Bestrahlungskammer

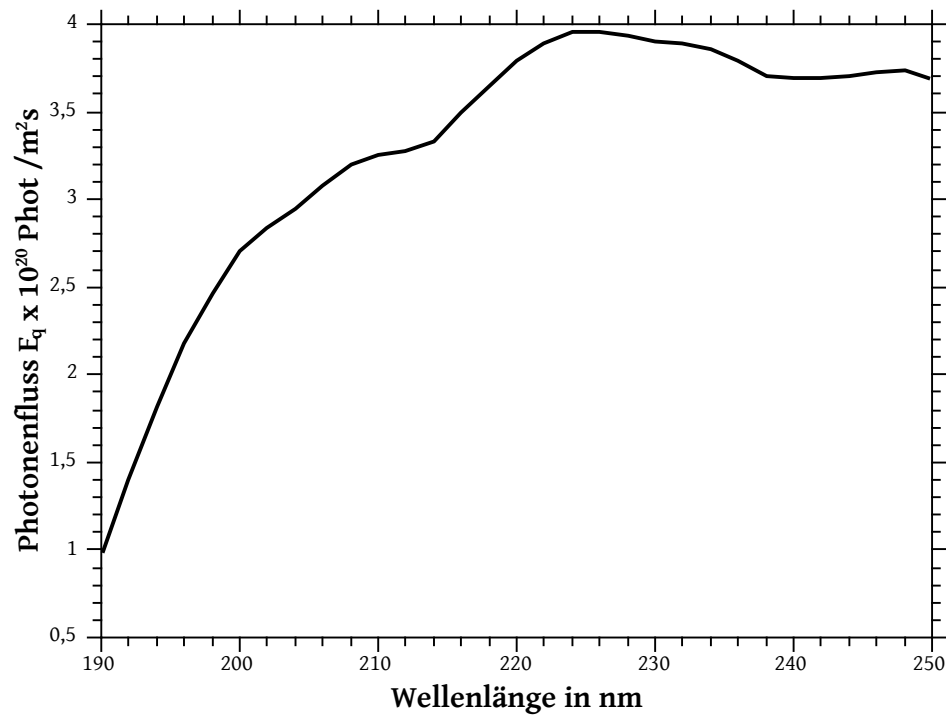


Diagramm 58: Photonenfluss  $E_q$  für eine konstante Schlitzweite von 4 mm berechnet aus der nicht korrigierten Bestrahlungsintensität des Monochromators.

## B.2 Oxidation von Eisenpartikeln

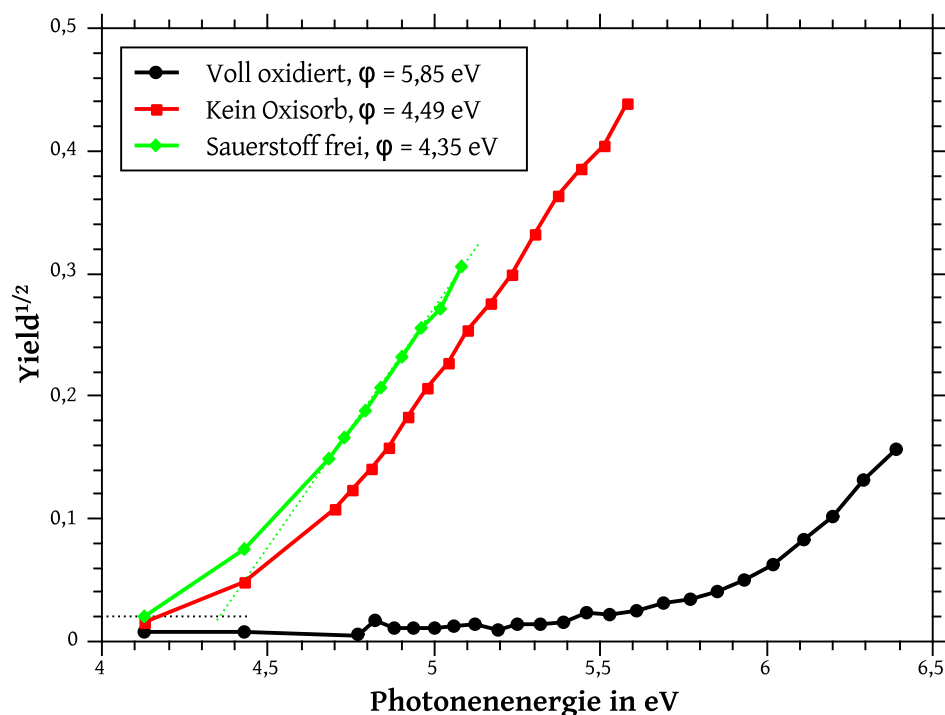


Diagramm 59: Photoemissionskurven für versinterte Eisenpartikel (Vollkugeln, klassiert bei  $x_{\text{mob}} = 29 \text{ nm}$ ) aus einem Funkengenerator. Die berechnete Austrittsarbeit des reinen Bulkmaterials  $\phi_0$  beträgt  $4,3 \text{ eV}$ . Gut zu erkennen ist bereits der Einfluss von normalem (nicht mittels Sauerstoff Absorber gereinigtem) Stickstoff auf die Austrittsarbeit. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt den zur Bestimmung der Austrittsarbeit genutzten Offset. Die gestrichelte grüne Linie die lineare Anpassung an die Messdaten.

## B.3 Zersetzung von Metallnitraten

### B.3.1 Kupfer

Analog zum Cobaltnitrat wird ebenfalls die Zersetzung von Kupfernitrat untersucht, um materialspezifische Unterschiede aufzuzeigen. Hierfür wird nach und nach die Ofentemperatur erhöht und die Photoemission zu bestimmten Wellenlängen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Diagramm 60 dargestellt.

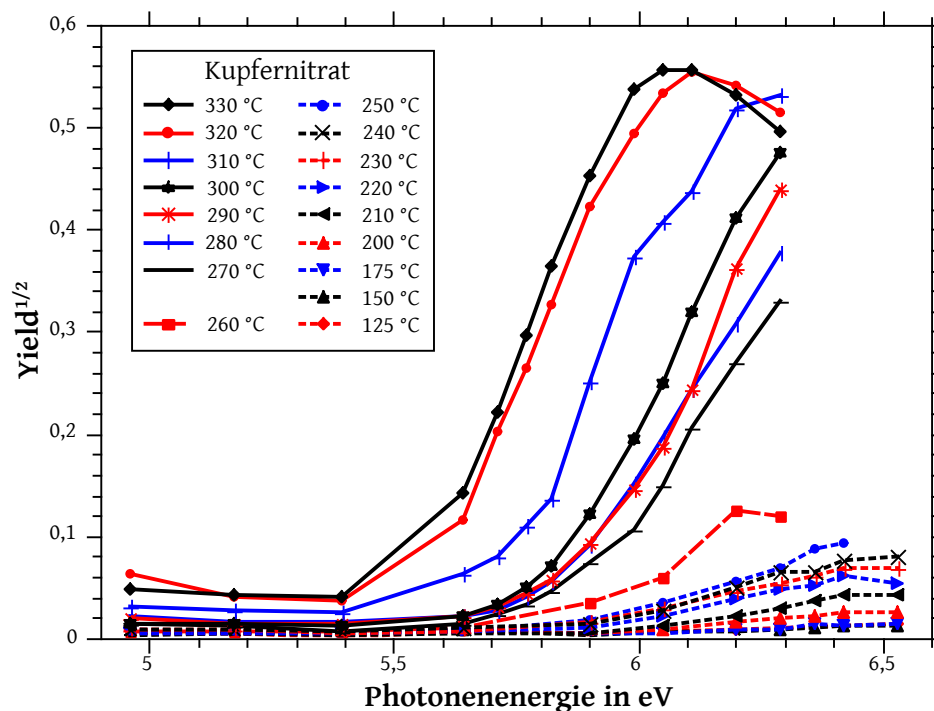


Diagramm 60: Photoemission für Kupfernitratpartikel bei verschiedenen Ofentemperaturen mit konstanter Mobilität ( $x_{\text{mob}} = 100 \text{ nm}$ ).

Wie zu erkennen, ändert sich das Photoemissionsverhalten des Kupfernitrates analog zu dem des Cobalts. Dies kann einfach darauf zurückgeführt werden, dass die thermische Zersetzung der Substanzen dem selben Schema folgt (Criado et al., 1987, L'vov and Novichikhin, 1995, Yuvaraj et al., 2003). Als Einsatztemperatur der Umwandlung kann für diesen Fall etwa 260 °C bestimmt werden. Diese Zersetzung ist in im nächsten Kapitel diskutiert. Analog zum Cobalt lässt sich auch für das Kupfernitrat eine Veränderung der Partikelgröße der Inseln auf den Nitratpartikeln während der teilweisen Umsetzung über die Änderung der Austrittsarbeit beschreiben. Diese Daten sind in Diagramm 61 dargestellt.

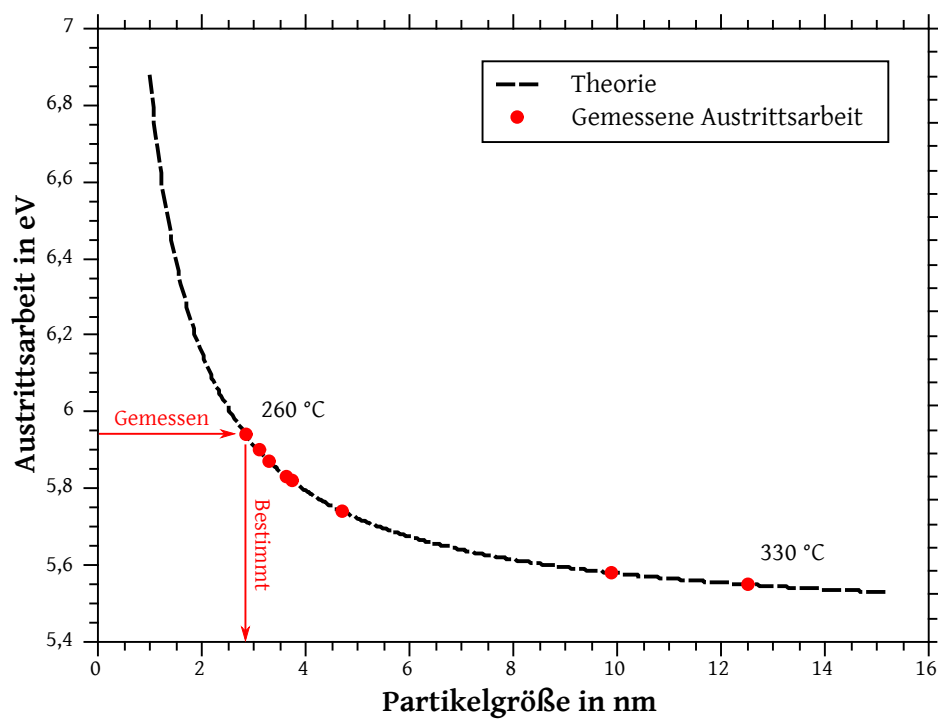


Diagramm 61: Zurückgerechnete Entwicklung der Primärpartikelgröße der Inseln während der thermischen Zersetzung des Kupfernitrates zu Vollpartikeln aus Kupferoxid auf Grundlage der ermittelten Austrittsarbeit.

### B.3.2 Chrom

Alternativ zu Kupfer und Cobalt lässt sich auch Chromnitrat nach demselben Vorgehen versprühen und thermisch zersetzen. Die erhaltenen Photoemissionskurven sind in Diagramm 62 darstellt und zeigen ein ähnliches Bild, allerdings ist zu bemerken, dass die Photoemission von Chromoxid grundsätzlich geringer zu sein scheint, als dies bei Kupferoxid oder Cobaltoxid der Fall ist. Interessant könnte der Einsatz von Chrom für die gezielte Herstellung geträgerter Katalysatoren mit fein verteilten Chromoxid-Partikeln definierter Größe sein (Li et al., 2006).

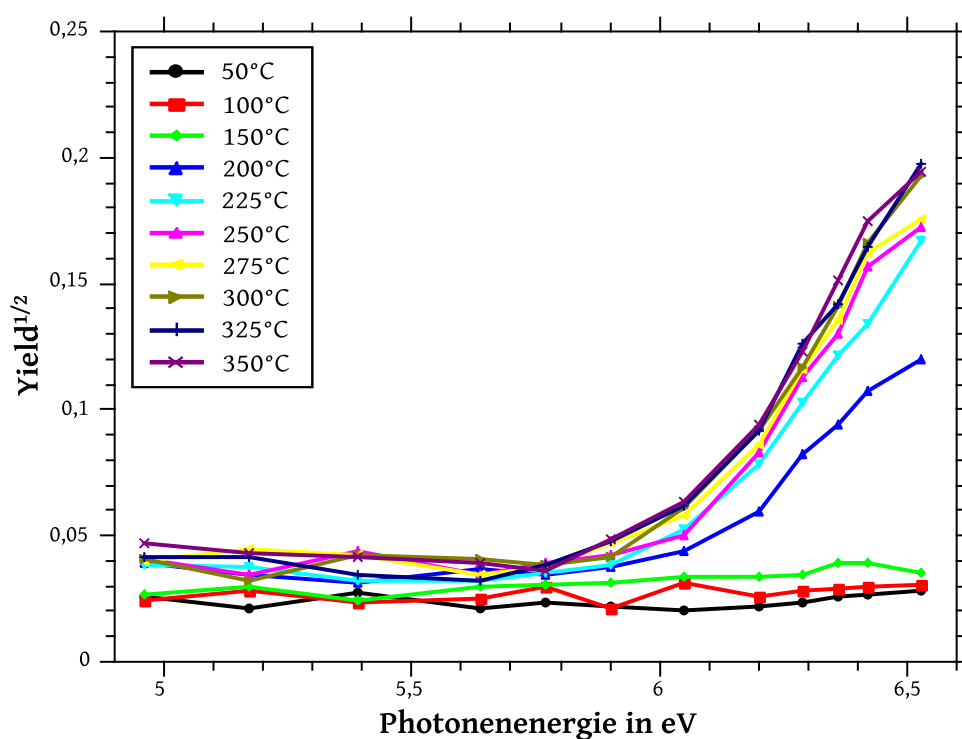


Diagramm 62: Photoemissionssignal für Chromnitrat bei verschiedenen Reaktortemperaturen und Wellenlängen.



### B.3.3 Abhängigkeit der Zersetzung von der Reaktortemperatur

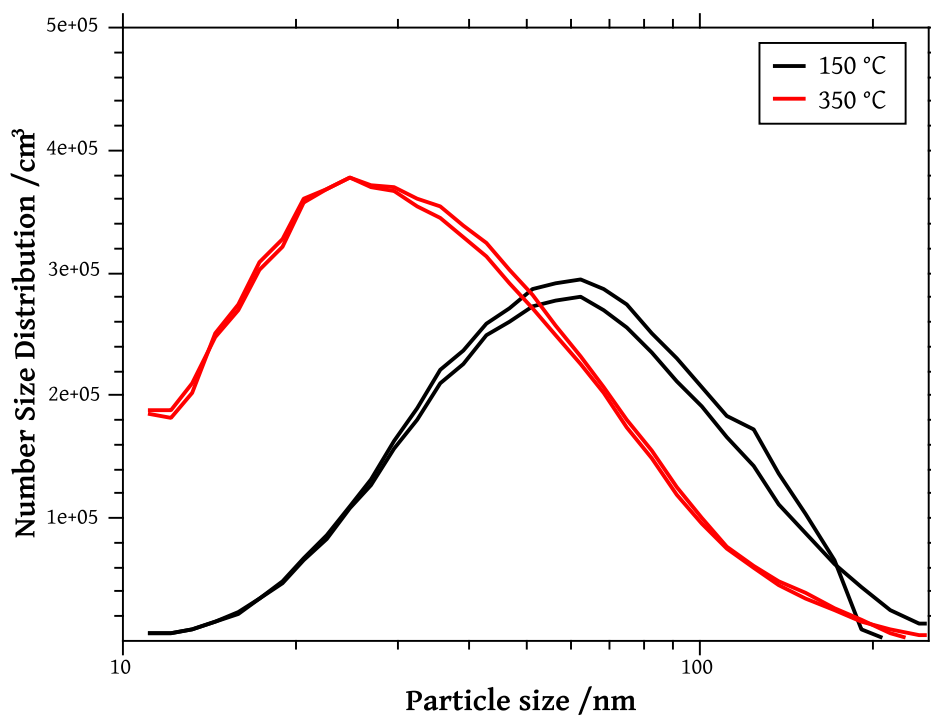


Diagramm 63: Mittels SMPS bestimmte Partikelgrößenverteilungen für Nickelnitrat Partikel aus Sprühtrocknung bei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen.

## B.3.4 Abhängigkeit der Zersetzung von der Verweilzeit

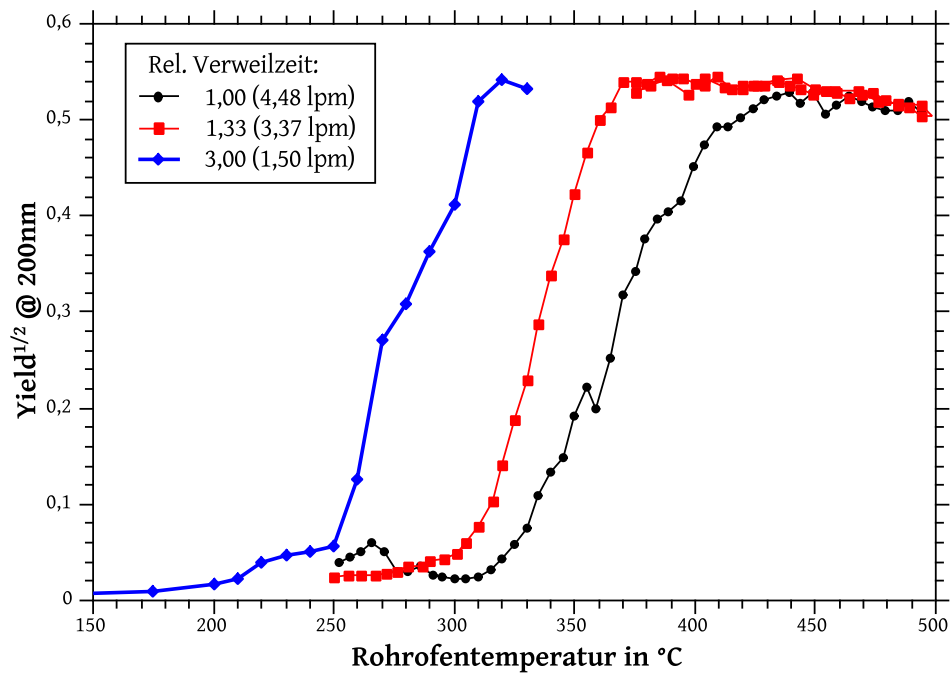


Diagramm 64: Der Verlauf der Aufladungswahrscheinlichkeit für Nickelnitrat bei 900 °C und drei verschiedenen Verweilzeiten zeigt die Abhängigkeit der Zersetzungsreaktion von der Reaktionsdauer: Bei geringeren Reaktionszeiten sind höhere Temperaturen für denselben Reaktionsfortschritt notwendig.

## B.4 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

### B.4.1 Naphthalin

Zunächst werden Versuche mit dem einfachsten PAK, dem Naphthalin durchgeführt. Hierzu wird das Keramik Schiffchen mit etwa 250 mg Naphthalin beladen und in den ersten Rohrofen gestellt. Dies wird dann bei verschiedenen Temperaturen betrieben, während der zweite Rohrofen stets auf Raumtemperatur gehalten wird. Bereits bei Raumtemperatur ist ein klarer Unterschied der Photoemissionsrate des mit Naphthalin bedampften  $\text{SiO}_2$  im Vergleich zu dem reinen  $\text{SiO}_2$  zu erkennen, wie in Diagramm 65 dargestellt. Seltenerweise liegt die ermittelte Austrittsarbeit mit etwa 6,2 eV unterhalb der von reinem Naphthalin (6,4 eV) gemäß Literaturwert. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die geringste Austrittsarbeit durch Verunreinigungen des Naphthalins hervorgerufen wurde, welche einen entsprechend geringen Dampfdruck besitzen und daher bei den hier verwendeten Sublimierungstemperaturen ebenfalls verdampfen und auf den Partikeln kondensieren.

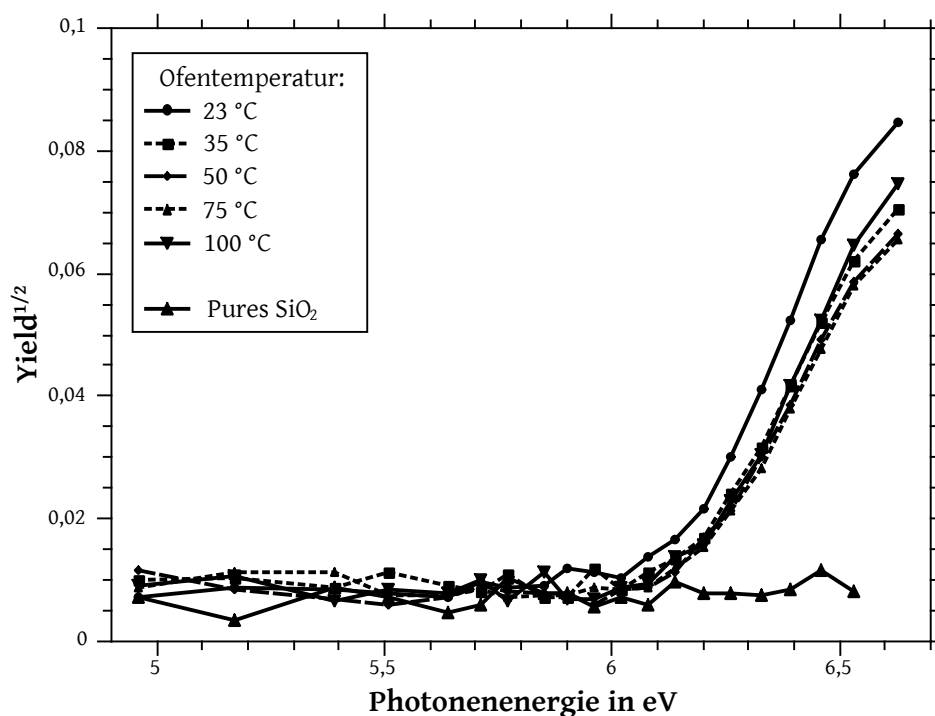


Diagramm 65: Erhöhung der Photoemissionsrate für  $\text{SiO}_2$  bei verschiedenen Naphthalin Sublimierungstemperaturen.

Wird die Temperatur weiter erhöht, stellt sich rasch die Austrittsarbeit des reinen Naphthalins ein. Es kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der geringen Siedetemperatur die Menge an Naphthalin, die bereits bei Raumtemperatur ausdampft, genügt, um

die Partikel mit einer ausreichend dicken Schicht zu bedecken, sodass die Austrittsarbeit des PAK-Reinstoffes erreicht wird.

### B.4.2 Perylen

Analog zum Pyren lässt sich auch Perylen als Adsorbat verwenden. Es unterscheidet sich primär durch seine Schmelztemperatur sowie sein Photoemissionsverhalten bezüglich der Austrittsarbeit (Tabelle 2). Aufbau und Versuchsdurchführung wurden nicht geändert, die Resultate sind in Diagramm 66 dargestellt.

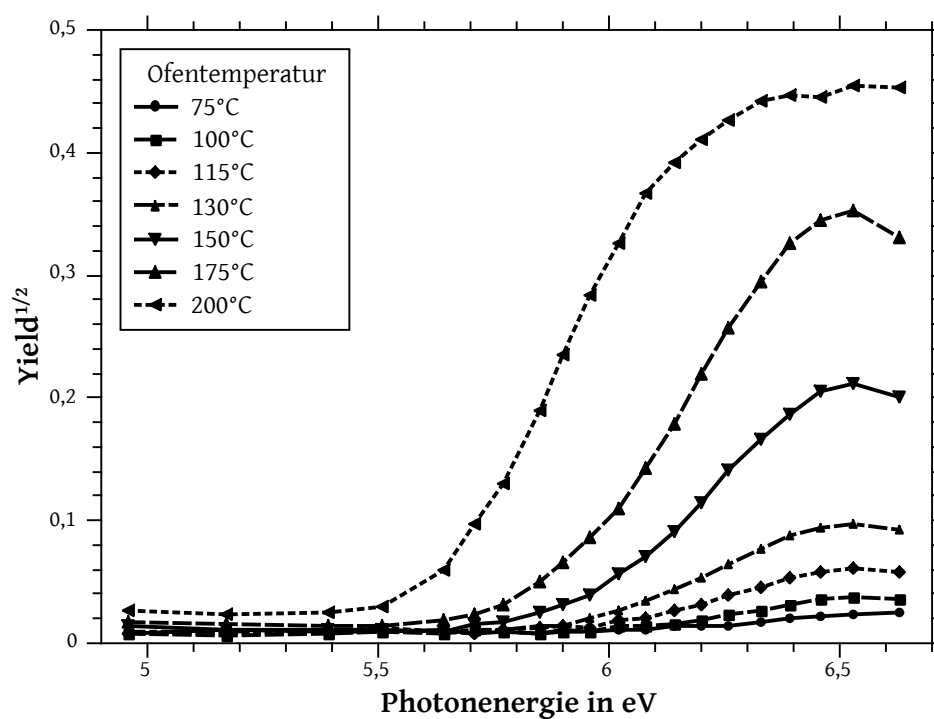


Diagramm 66: Erhöhung der Photoemissionsrate für SiO<sub>2</sub> bei verschiedenen Perylen Sublimierungstemperaturen.

### B.4.3 Zimtsäuremethylester

Zimtsäuremethylester wurde als Beispiel für eine aromatische, aber nicht polyzyklisch aromatische Verbindung eingesetzt. Gleichzeitig diente das Material im System auch als Testreihe, um zu zeigen, dass es nach einem Wechsel des Adsorbates keine bleibende Verunreinigung im System gibt, wenn dies entsprechend gereinigt wurde. Wie in Diagramm 67 zu erkennen, führt auch eine starke Beladung nicht zu einer messbaren Photoemission der Partikel, auch wenn zwischenzeitlich soviel Material verdampft wurde, dass es sich als klar erkennbare, nadelige Kristalle in den Rohrleitungen abgeschieden hat.

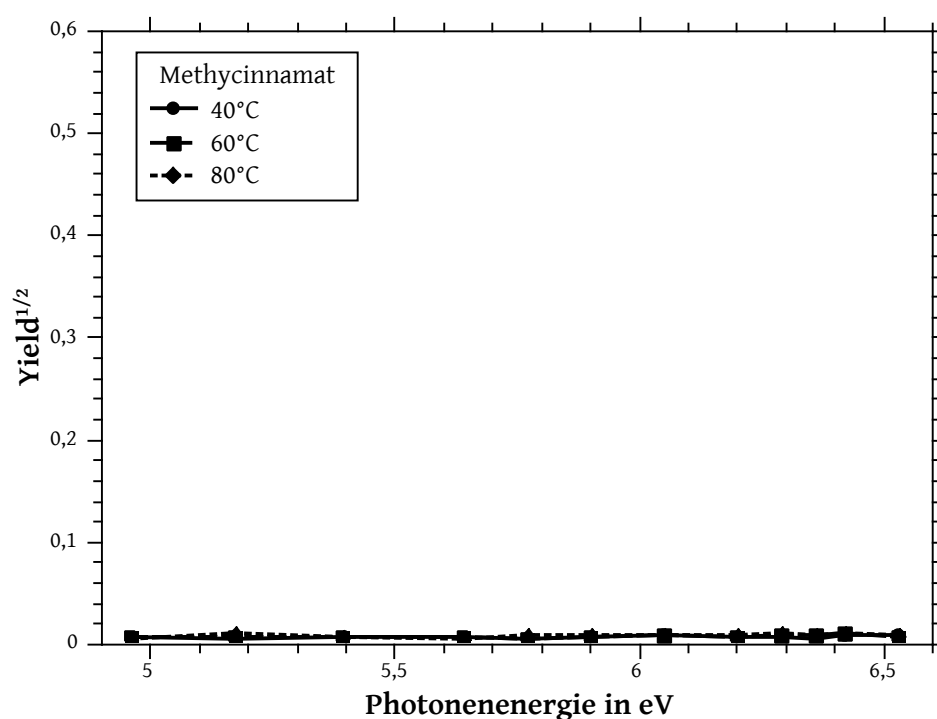


Diagramm 67: Photoemissionskurven für SiO<sub>2</sub>-Agglomerate mit adsorbiertem Methycinnamat bei verschiedenen Sublimierungstemperaturen.

## B.5 Adsorbate

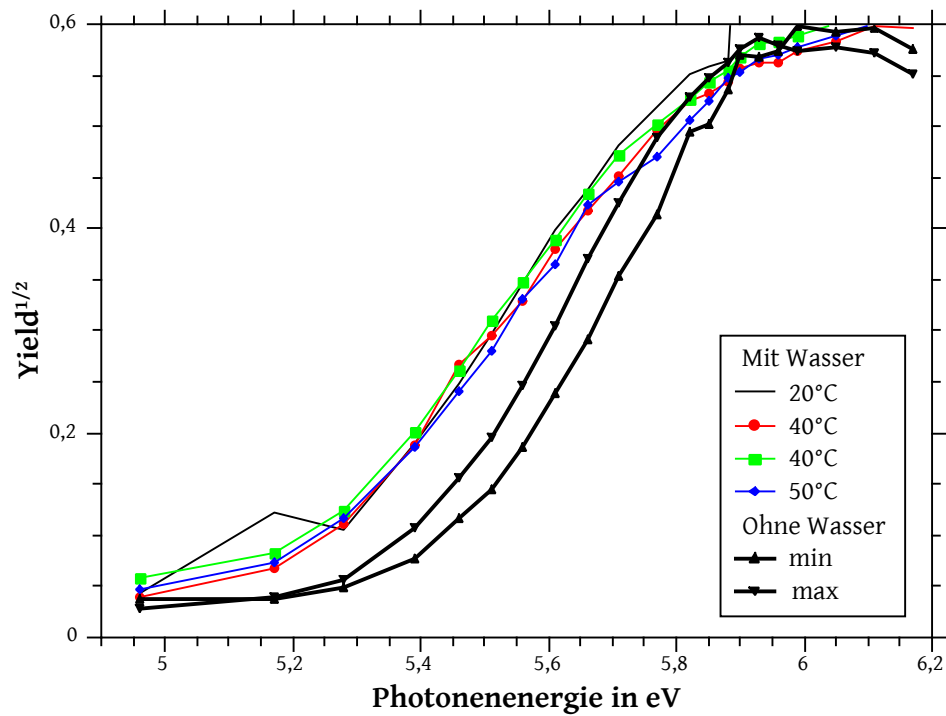


Diagramm 68: Einfluss der Sättigertemperatur des Wassers auf die Austrittsarbeit gasgetragener Nickel-Oxid-Partikel aus der thermischen Zersetzung von Nickel-Nitrat bei 1000 °C.

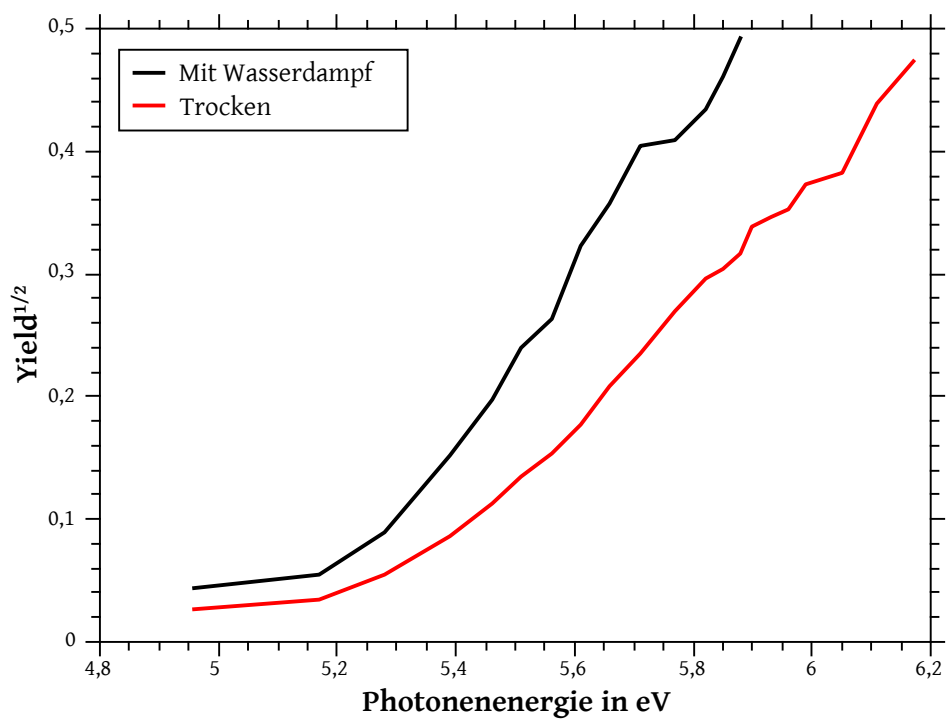


Diagramm 69: Vergleich der Photoemissionskurven von Nickeloxid-Partikeln mit einem Äquivalentdurchmesser von 100 nm mit und ohne gesättigter Wasserdampf-atmosphäre bei Raumtemperatur.

## B.6 Daten verwendeter Geräte

### B.6.1 Atomizer

Der Volumenstrom der Atomizer hängt sehr stark vom Zustand des verwendeten Gerätes ab. Oftmals entspricht der Düsendurchmesser nicht mehr dem ursprünglichen, da die Düse oft unsachgemäß gereinigt worden ist und somit beschädigt wurde. Daher wurde im Rahmen der hier durchgeführten Versuche stets derselbe TOPAS Atomizer verwendet, der mit größtmöglicher Sorgfalt gereinigt wurde und so stets dieselben in Tabelle 3 aufgeführten Betriebsparameter zeigte. Zusätzlich wurde für größere Produktionsmengen ein fabrikneuer Palas AGK 2000 Atomizer eingesetzt, der ebenfalls hier charakterisiert wurde. Alle Volumenströme wurden mittels Gilibrator der Firma Gilian (Spanien) ermittelt, der Vordruck über einen Präzisionsdruckminderer (Typ FDR. 02 B7, min 0,05 bar max 7 bar) und ein entsprechend genaues Manometer (Typ WIKA 22017HF,  $\pm 1\%$ ) eingestellt.

Tabelle 3: Kalibrierung für den TOPAS ATM 220 mit Ser. Nr.: 000355

Vordruck in bar	Volumenstrom VE-Wasser in lpm	Volumenstrom EtOH in lpm
0,50	0,914	0,916
0,75	1,110	1,129
1,00	1,295	1,325
1,25	1,470	1,512
1,50	1,650	1,687
1,75	1,818	1,866
2,00	1,988	2,044
2,25	2,156	2,223
2,50	2,325	2,378

Tabelle 4: Kalibrierung für den PALAS AGK 2000 mit Ser. Nr.: 8808

Vordruck in bar	Volumenstrom VE-Wasser in lpm	Volumenstrom EtOH in lpm
0,50	- kein Betrieb möglich, Druck zu gering -	
0,75	3,37	3,39
1,00	3,95	3,98
1,25	4,48	4,55
1,50	5,02	5,10
1,75	5,55	5,63
2,00	6,04	6,16
2,25	6,57	6,68
2,50	7,09	7,23



### B.6.2 SN-APES-DMA

Um den verwendeten radialen DMA (Knutson and Whitby, 1975) (Bauart nach Zhang et al. (1995)) des SN-APES zu charakterisieren, wurden zunächst seine Betriebsbedingungen festgelegt. Der DMA wird ständig mit einem Hüllstrom von 3 lpm betrieben, wobei der Aufbau des Hüllstroms wie folgt ist: nach dem DMA folgt ein großer Absolutfilter, um sämtliche unklassierte Partikel des Hüllstroms bzw. der *excess air* abzufiltern. Danach folgt eine Gardner-Denver Drehschieberpumpe (Modell G 6/02-4 EB 6), welche mit 6,7 V betrieben wird, sodass sich ein Strom von 165 mA einstellt. Hierdurch fördert die Pumpe 3,035 lpm. Hinter der Pumpe ist druckseitig ein weiterer kleiner Absolutfilter gesetzt, welcher eventuell in der Pumpe durch Abrieb erzeugte Partikel entfernen soll. Durch diesen Aufbau ist die Fehlerrate des DMA (Partikelkonzentration bei einer angelegten Spannung von 0 V) bei einer Konzentration von  $> 250.000 / \text{cm}^3$  kleiner  $10 / \text{cm}^3$  und damit absolut ausreichend für die Verwendung mit dem SN-APES. Der Aerosolstrom, der durch den DMA gesaugt wird, beträgt stets 0,9 lpm und wird durch den CPC des SN-APES geregelt.

Um der eingestellten Spannung eine mobilitätsäquivalente Partikelgröße zuzuordnen zu können, wurde der DMA zunächst mittels SMPS (Fa. Grimm (Pouch), Typ 5.403) kalibriert, indem das SMPS mit 0,9 lpm durch den DMA gesaugt hat und die Modalwerte der erhaltenen Partikelgrößenverteilungen über der eingestellten DMA-Spannung aufgetragen wurden. Hierfür wurde erneut eine Metallnitratlösung (Kupfernitrat) bei hohen Ofentemperaturen (900 °C) zu sphärischen Metalloxid-Partikeln umgesetzt mit einer hinreichend breiten Partikelgrößenverteilung, um in allen untersuchten Mobilitätsklassen ausreichend hohe Anzahlkonzentrationen zu erhalten. Die Kalibrierung des DMA wurde im System unter DMA-Typ *neu* hinterlegt. Hierbei wurde eine Funktion vom Typ  $x_{mob}(U_{DMA}) = A + (B \cdot U_{DMA})^{0,8}$  an die Daten angefitet.

Es folgten  $A = 14$  und  $B = 0,123$ . Die Schärfe des DMA ist bei einem Hüllstromverhältnis von 1 : 3,4 nicht optimal, jedoch bietet eine etwas breitere Verteilung den Vorteil einer höheren Partikelkonzentration und somit die Möglichkeit, auch an stärker verdünnten Partikelquellen zu messen oder Partikelquellen z. B. aus einer Flammensynthese während der Probenahme stark zu verdünnen.

### B.6.3 TEM-Sampler

Für die Probenahme der TEM-Proben wurde ein elektrostatischer Abscheider entwickelt. Dieser basiert auf der elektrophoretischen Bewegung der geladenen Partikel und macht sich den Vorteil zunutze, dass das SN-APES-System grundsätzlich an vorgeladenen Partikeln misst. So kann dieser Sampler anstelle des Elektroabscheiders eingesetzt und auch mit dessen Hochspannungsversorgung betrieben werden und scheidet zuverlässig etwa 50% der Partikel ab. Eine eventuell stattfindende Klassierung ist vernachlässigbar, da die Partikel bereits vorklassiert sind (vgl. Aufbau des Systemes in Abbildung 11). Der Aufbau des TEM-Samplers ist schematisch in Abbildung 40 dargestellt.

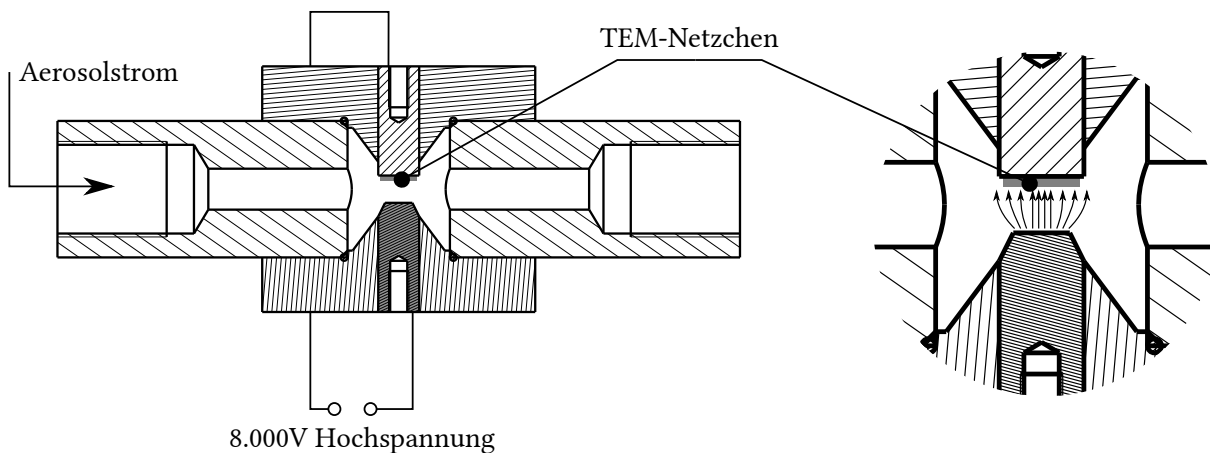


Abbildung 40: Prinzipzeichnung des elektrostatischen Abscheiders zwecks TEM-Probenahme.

Das TEM-Netzchen wird mittels eines kleinen Klebestreifens auf der oberen Kupferelektrode fixiert. Die untere Elektrode ist leicht angespitzt, um die Feldlinien auf die Mitte des TEM-Netzchens zu fokussieren. Zwischen den Elektroden wird eine Spannung von 8000 V angelegt. Die bisherigen Ergebnisse des Abscheiders waren sehr zufriedenstellend, die Abscheidung funktionierte wie erwartet und die Partikel waren sehr gleichmäßig auf dem Netzchen verteilt, sodass eine Analyse problemlos möglich war.